

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA,
HORNICKO - GEOLOGICKÁ FAKULTA
INSTITUT ENVIROMENTÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Alternativní způsob odstraňování vybraných těžkých kovů z modelové vody

An Alternative Method of Removal of Heavy Metals from Model Water

diplomová práce

Autor:

Bc. Zuzana Grelová

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Silvie Heviánková, Ph.D.

Ostrava 2011

2011

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Hornicko-geologická fakulta
Institut environmentálního inženýrství

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Zuzana Grelová**
Studijní program: N2102 Nerostné suroviny
Studijní obor: 2102T006 Technologie a hospodaření s vodou
Téma: Alternativní způsob odstraňování vybraných těžkých kovů z modelové vody
An Alternative Method of Removal of Heavy Metals from Model Water

Zásady pro vypracování:

1. Problematika výskytu těžkých kovů v životním prostředí
2. Způsoby odstraňování vybraných těžkých kovů
3. Experimentální část
 - příprava modelových vod s vybranými těžkými kovy
 - experimenty odstranění těžkých kovů běžně používanými postupy
 - experimenty odstranění těžkých kovů alternativním způsobem
 - vyhodnocení naměřených výsledků
 - srovnání běžných a alternativních postupů
4. Diskuse a závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

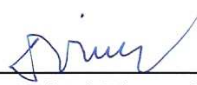
Chudoba, J.: Odpadní vody a jejich čištění, Praha, 1991, ISBN 80-85122-09-X
Pitter, P.: Hydrochemie, 4.vydání VŠCHT Praha, 2007, ISBN 978-80-7080-701-9

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **Ing. Silvie Heviánková, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2010

Datum odevzdání: 30.04.2011


prof. Ing. Vojtech Dirner, CSc.
vedoucí institutu




prof. Ing. Vladimír Slivka, CSc., dr.h.c.
děkan fakulty

Autorské prohlášení

- *Celou diplomovou práci včetně příloh, jsem vypracovala samostatně a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.*
- *Byl) jsem byl seznámena s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.*
- *Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).*
- *Souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.*
- *Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.*
- *Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).*

V Ostravě dne 30. 4. 2011



Zuzana Grelová

Ráčkova 32, 716 00 Ostrava

„Místopřísežně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně.“

V Ostravě 30. 4. 2011

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Zuzana' followed by a stylized flourish.

Zuzana Grelová

Ráda bych poděkovala vedoucí diplomové práce Ing. Silvii Heviánkové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, připomínky, za trpělivost a čas.

Dále velmi děkuji paní laborantce Ing. Martině Nováčkové za měření výsledků na spektrometru.

Děkuji,

Zuzana Grelová

2011

Anotace

Diplomová práce se zabývá studiem možnosti separace vybraných těžkých kovů z vodního prostředí pomocí popela ze spalování biomasy. Na tento popel je nahlíženo v souvislosti se zadáním této diplomové práce jako na druhotnou surovinu, která má význam při čištění vod zatížených obsahem těžkých kovů. Popel je používán jako činidlo se spojeným účinkem pro úpravu pH a sorpci vybraných kovů ve formě kationtů - mědi, zinku a olova, v samostatném modelovém roztoku a ve směsném modelovém roztoku.

Pro vsádkové experimenty byly vytipovány tři druhy popela s odlišným složením a použitou technologií spalování. Na základě postupného zjišťování informací z výsledků byly eliminovány dva z nich a byly vybrány nejvhodnější popely pro odstraňování vybraných kovů – popely ze spaloven biomasy Krnov a Roštín.

Pro porovnání výsledků sorpce byly sestaveny absorpční izotermy a bylo prokázáno, že průběhu sorpce nejlépe odpovídá Langmuirova izoterma. Maximální absorbované množství bylo v případě zinku $(10,638 \pm 0,806) \text{mg} \cdot 0,1 \text{g}^{-1}$ a $(10,417 \pm 0,343) \text{mg} \cdot 0,1 \text{g}^{-1}$, v případě mědi $(30,303 \pm 3,673) \text{mg} \cdot 0,1 \text{g}^{-1}$ a $(35,714 \pm 5,082) \text{mg} \cdot 0,1 \text{g}^{-1}$ a v případě olova $(41,667 \pm 11,345) \text{mg} \cdot 0,1 \text{g}^{-1}$ a $(50,001 \pm 15,461) \text{mg} \cdot 0,1 \text{g}^{-1}$.

Přídavek popela do modelového roztoku bez výjimky zvyšoval pH a snižoval koncentraci kovu v roztoku. V některých případech docházelo ke zpětnému uvolňování malého množství iontů kovu do roztoku.

Klíčová slova: adsorpce, sorbent, dřevěný popel, měď, olovo, zinek, těžké kovy, iontová výměna, adsorpční izotermy

Summary

The diploma work considers the possibilities of separation of heavy metal from water environment by biomass ash. The ash is regarded as raw material important to treatment of water containing heavy metals. The ash is used as agent with united effect for pH adjustment and for sorption of selected heavy metals in a form of cation – copper, zinc and lead present in separate model solution and in mixed model solution.

For batch experiment three types of ash with a diverse composition and burning technology were chosen. The experiments set two of them as the most appropriate for

removing of selected heavy metals – the ashes from biomass combustion chambers Krnov and Roštín.

Adsorption isotherms were set for comparison of the results of sorption process and it was demonstrated that the Langmuir isotherm fits the data best. Maxima of absorbed amounts were in a case of Zinc $(10,638 \pm 0,806)mg \cdot 0,1g^{-1}$ and $(10,417 \pm 0,343)mg \cdot 0,1g^{-1}$, in a case of Copper $(30,303 \pm 3,673)mg \cdot 0,1g^{-1}$ and $(35,714 \pm 5,082)mg \cdot 0,1g^{-1}$ and in a case of Lead $(41,667 \pm 11,345)mg \cdot 0,1g^{-1}$ and $(50,001 \pm 15,461)mg \cdot 0,1g^{-1}$.

The addition of ash caused increase of the pH value, in some cases caused release of metal ions back to solution.

Keywords: adsorption, adsorbent, wood ash, copper, lead, zinc, heavy metals, ion exchange, adsorption isotherms

Obsah

1. Úvod	2
2. Teoretická část.....	3
2.1. Těžké kovy	3
2.2. Měď	5
2.3. Zinek.....	7
2.4. Olovo	9
2.5. Současné způsoby odstraňování vybraných těžkých kovů.....	11
2.6. Charakteristika popela ze spalování biomasy	15
2.7. Adsorpce	19
3. Experimentální část.....	23
3.1. Použité chemikálie a materiál	23
3.2. Použité přístroje, zařízení a vybavení	26
3.3. Experiment	26
3.3.1. Průběh experimentu.....	27
3.3.2. Stanovení množství kovu v roztoku.....	27
3.3.3. Atomová absorpční spektrometrie	27
3.4. Zpracování dat.....	28
4. Výsledky a diskuze.....	29
4.1. Sorpce Zn^{2+}	31
4.2. Sorpce Cu^{2+}	35
4.3. Sorpce Pb^{2+}	39
4.4. Sorpce Pb^{2+} , Cu^{2+} a Zn^{2+} na popelu „Krb“	44
4.5. Sorpce směsného vzorku	45
4.6. Souhrn výsledků	54
5. Závěr.....	56

2011

6.	Literatura.....	58
7.	Seznam zkratek	61
8.	Seznam obrázků	62
9.	Seznam tabulek	63
10.	Seznam příloh	64
11.	Příloha	

1. Úvod

Popel ze spalování biomasy je v současné době považován za odpad, jehož využití je uvažováno především v zemědělství jako hnojiva, nebo pro zvýšení pH kyselých půd a ve stavebnictví. Diplomová práce se zabývá novou možností využití této druhotné suroviny, a to jako činidla s kombinovaným účinkem ve smyslu přihlášky vynálezu ev. č.: 053/01-11-2010.

Práce je rozdělena mezi tři samostatné kapitoly, z nichž jedna se zabývá teoretickým studiem a rešerší dané problematiky a zbylé dvě jsou věnovány experimentům a jejich výsledkům.

V teoretické části je stručně popsán současný stav problematiky odstraňování těžkých kovů z vod a dále je uvedena charakteristika a důležité vlastnosti vybraných kovů. Dále je v teoretické části popsána sorpce a její mechanismus, charakteristika popela ze spalování biomasy a proměnlivost jeho složení.

V experimentální části je popsán postup přípravy, průběh a stanovení experimentu. Na tuto část úzce navazuje kapitola s výsledky a jejich zpracováním a vyhodnocením. Pro stanovení výsledků byla využita metoda atomové absorpční spektrometrie a jako doplněk měření byly u každého pokusu sledovány také změny pH.

Cílem práce je:

1. Prokázat možnost odstranění Cu, Zn a Pb z modelových vod užitím popela ze spalování biomasy jako činidla.
2. Zjistit účinnost odstranění vybraných kovů z modelového roztoku
3. Zjistit možnost přednostního odstranění kovu ve směsném vzorku všech tří kovů

2. Teoretická část

2.1. Těžké kovy

Ve vodách se přirozeně vyskytuje většina kovů a polokovů periodické soustavy prvků. V souvislosti s pojmem znečištění vody je často zmiňována tzv. skupina těžkých nebo toxických kovů. Jako těžké kovy se zpravidla označují chemické prvky s měrnou hmotností nad $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a lze je obecně charakterizovat jako stálé, nedegradabilní prvky s vysokým bioakumulačním potenciálem.

K obohacení vody daným těžkým kovem dochází buď přírodním způsobem (např. prostým stykem vody s horninou, vulkanickou činností apod.), anebo antropogenním zanášením do životního prostředí. Za hlavní antropogenní zdroj je považován těžební průmysl, hutě, válcovny, úpravny kovů, fotografický, textilní a kožedělný průmysl. Dalším umělým zdrojem kovů ve vodě mohou být agrochemikálie (často obsahují Hg, Zn, Cd a pod.), algicidní preparáty (Cu) a atmosférické deponace ze spalování komunálních odpadů a fosilních paliv (znečištění z tohoto zdroje výrazně pokleslo po zavedení bezolovnatého benzínu). V neposlední řadě se za zdroj antropogenního znečištění považují také kalové deponie – tzn. výluhy ze skládek.

Kontaminace vody těžkými kovy

Kovy se ve vodě mohou vyskytovat v rozpuštěné i nerozpuštěné formě. V rozpuštěné formě převládají jednoduché ionty a komplexní anorganické a organické sloučeniny.

V přírodě se častěji vyskytují sloučeniny organických látek s kovy, protože mnoho organických látek se vyznačuje afinitou ke kovům (vznikají organokomplexy např. s huminovými látkami, aminokyselinami, fluvokyselinami atd.). Kovy v anorganické formě také zpracovávají některé druhy bakterií.

Proces zapracování kovu do organokomplexu probíhá v anaerobním i aerobním prostředí (zejm. v sedimentech, nebo v trávicím traktu obratlovců), nazývá se biomethlace a je spojen s nárůstem toxicity. Ve vodě je za obvyklých fyzikálně-chemických podmínek do komplexů vázáno 90-99% toxických kovů (výjimkou je např. Cd), obvykle pak 60-80% je vázáno v organokomplexech. [4]

Velká část kovů je ve vodách vázána na nerozpuštěné látky (suspendované a koloidní) – např. na jílech a sedimentech. Kromě toho je další část kovů zabudována do biomasy organismů, proto se stanovuje bilance celkové koncentrace kovů: [1]

$$c(M_{celk}) = c(M_{rozp}) + c(M_{nerozp}) = c(M_{rozp}) + c(M_{sraž}) + c(M_{ads}) + c(M_{biomas})$$

Rovnice 1: Bilance celkové koncentrace kovů, kde:

$c(M_{celk})$	je celková koncentrace daného kovu
$c(M_{rozp})$	je koncentrace rozpuštěné části celkového obsahu
$c(M_{nerozp})$	je koncentrace nerozpuštěné části celkového obsahu
$c(M_{sraž})$	je koncentrace části celkového obsahu ve sraženině
$c(M_{ads})$	je koncentrace adsorbované části celkového obsahu
$c(M_{biomas})$	je koncentrace části celkového obsahu inkorporované do biomasy

Obsah kovů ve vodách je ovlivněn nejen chemickými, ale i fyzikálně chemickými procesy (adsorpcí). Aktuální koncentrace daného kovu ve vodě je funkcí adsorpční rovnováhy. Pokud je voda ve styku se sedimenty, jedná se o rovnováhu dynamickou a rovnovážná koncentrace může značně kolísat v závislosti na okolních podmínkách. Kovy rozpuštěné ve vodě mohou při změně podmínek podléhat imobilizačním i remobilizačním procesům.

Mezi imobilizační procesy (přechod do nerozpuštěných forem) patří např. zvýšení pH vody (dojde k vysrážení kovů ve formě oxidů, uhličitů nebo sulfidů), dále oxidace (vyšší oxidační stupně snáze podléhají hydrolýze), adsorpce na tuhých fázích (např. na sedimentech), popřípadě inkorporace do biomasy. Remobilizační procesy jsou opakem imobilizačních – dochází při nich k uvolňování vázaného kovu zpět do vodního prostředí. Mezi remobilizační procesy patří např. pokles pH (dochází k rozpouštění sraženiny), redukce, komplexace (komplexy zabírají vylučování málo rozpustných sloučenin), desorpce, uvolňování z odumřelé biomasy apod. [1]

V důsledku adsorpce se kovy hromadí nejen v sedimentech, ale i v čistírenských kalech, což znesnadňuje jejich další využití.

Těžké kovy ve stojatých vodách také podléhají vertikální stratifikaci. V oxické části epilimnia obecně převládají kovy s nižší oxidační stupně (podléhají zde postupné oxidaci) a naopak v anoxické části hypolimnia a v sedimentu budou převažovat formy s vyšším oxidačním stupněm a díky absenci kyslíku bude probíhat pomalá redukce na nižší oxidační číslo. Např. arsen se v epilimniu vyskytuje ve formě arsenitého iontu a postupně

se oxiduje na oxidační stupeň 5. V hypolimniu pak arseničnan podléhá pomalé redukci zpět na trojmocný ion.

2.2. Měď

Přírodním zdrojem mědi ve vodách bývají nejčastěji sulfidy (chalkopyrit) a hydroxiduhličitan (malachit). Jako antropogenní zdroje mědi můžeme uvažovat odpadní vody z povrgové úpravy kovů, aglicidní preparáty (např. $CuSO_4$ používaný proti některým druhům rozsivek a sinic) a samotné potrubí, které může být rozpouštěno agresivní vodou.

Měď se obvykle vyskytuje ve formě komplexů (hydroxokomplexy, uhličitanové komplexy, kyanokomplexy z odpadních vod z galvanizoven apod.), časté jsou také komplexy s organickými ligandy (např. s huminovými kyselinami, peptidy, aminokyselinami apod.). V povrchových vodách mohou organokomplexy zcela dominovat (v eutrofních vodách může být 55 – 90% z celkového obsahu mědi vázáno v organokomplexech [1]).

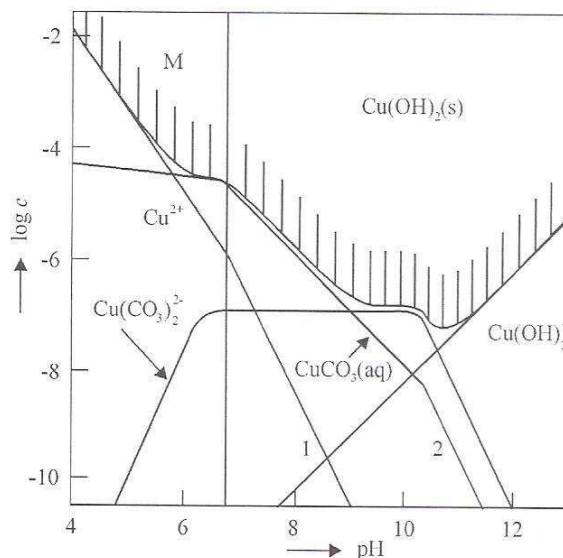
Výskyt Cu ve vodách

Formy výskytu závisí na celkovém chemickém složení vod. V prostých podzemních vodách a povrchových vodách je obsah mědi řádově v jednotkách až desítkách $\mu g \cdot l^{-1}$. Antropogenním působením mohou ve vodě nastat i podmínky s velmi vysokou koncentrací, např. agresivní voda stagnující v měděném potrubí může dosahovat aktuální koncentrace přes $1 mg \cdot l^{-1}$ a odpadní vody z oplachů z moření mědí mohou vykazovat koncentrace přesahující $1 g \cdot l^{-1}$. Pro srovnání: v mořské vodě se za přirozené pozadí považuje koncentrace okolo $3 \mu g \cdot l^{-1}$. Ve sladkovodních nádržích a jezerech bývá koncentrace v řádu desetin až jednotek $\mu g \cdot l^{-1}$.

Měď podléhá vertikální stratifikaci. Např. v hypolimniu v období stagnace může vznikat sulfan a ten způsobí vylučování CuS , který pak limituje rozpustnost Cu – viz diagram rozpustnosti systému Cu^{II}).

Rozpustnost mědi je při nízkém pH určena rozpustností malachitu ($Cu_2(OH)_2CO_3$) a při neutrálním až alkalickém pH rozpustností hydroxidu ($Cu(OH)_2$). Rovnováha mezi formou malachitu a hydroxidu závisí na koncentraci oxidu uhličitého. Čím je koncentrace CO_2 větší, tím se rovnováha posunuje k vyššímu pH a oblast stability malachitu je širší. Z diagramu rozpustnosti vyplývá, že i za nepřítomnosti organických komplexotvorných látek

může za určitých podmínek jednoduchý ion Cu^{2+} převládat jen při kyselém pH (do hodnoty 5, nad tuto hodnotu je ion vždy vázaný k jiné složce – $(\text{OH})^-$, $(\text{CO}_3)^{2-}$).



Obr. 1: Diagram rozpustnosti systému $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ při koncentraci CO_2 $10 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ [1]

Vliv na organismy

Měď patří mezi esenciální prvky důležité pro lidský organismus. Doporučená denní dávka je $2 \text{ mg} \cdot \text{den}^{-1}$. Vysoká koncentrace ve vodě zhoršuje organoleptické vlastnosti vody (chuť se projeví již od koncentrace $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$). Zatímco u člověka nejsou akutní ani chronické účinky známy, je měď vysoce toxická pro vodní organismy, např. pro lososy je minimální dávka s toxickým účinkem $5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, proto je imisní limit stanovený normou pro vypouštění odpadních vod do recipientu přísnější, než pro pitnou vodu (nyní není limit pro pitnou vodu stanoven, dle normy ČSN 75 7111 platné do r. 2001 byl $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, limit pro vypouštění do kanalizace je $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$). Nízký obsah mědi je rovněž důležitý zejména pro textilní průmysl.

Míra toxicity mědi závisí na formě výskytu. Toxicky působí zejm. jednoduchý ion Cu^{2+} . Organokomplexy jsou považovány za méně toxické, [1]. Vztah mezi toxicitou a celkovou koncentrací mědi není lineární. Za otravu se považuje dávka nad $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, tedy

měďnatý kation působí jako inhibitor enzymů. Otravy mědí jsou ale poměrně vzácné, kvůli její chuti.

2.3. Zinek

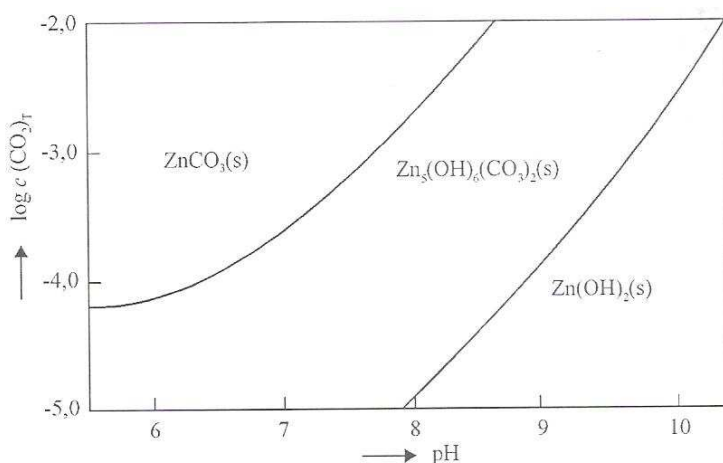
Zinek je v přírodě poměrně rozšířený kov, je běžnou součástí hornin, půd a sedimentů. Nejrozšířenějšími zdroji jsou rudy sfalerit (ZnS) a smithsonit ($ZnCO_3$). Jako přirozené pozadí v půdě je považován obsah $80\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, ale např. jílové sedimenty mohou obsahovat i $100\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Zinek se pak do vodního prostředí uvolňuje postupným oxidačním rozkladem sulfidických rud. Antropogenním zdrojem zinku je především atmosférický spad pocházející ze spalování fosilních paliv a zpracování zinkových rud, moření mosazi, ze zpracování tuků a z povrchové úpravy kovů, kde je bývá zpravidla vázán v komplexech a dále z chemického a automobilového průmyslu (jako slitina $ZnAl_4$). Dalším antropogenním zdrojem může být oxid zinečnaný používaný v gumárenství a v barvivech jako zinková běloba.

Problematickým zdrojem zinku jsou galvanické kaly. Tyto kaly tvořené polymetalickými sloučeninami vznikají při srážení těžkých kovů z odpadních vod a vyčerpaných lázní v provozech povrchových úprav kovů. Roční produkce těchto kalů v České republice se pohybuje v řádu tisíců tun. Galvanické kaly mají proměnlivé chemické složení a hlavní nebezpečnou složkou jsou těžké kovy. Vedle zinku, niklu, chromu a mědi obsahují až 10% železa společně s dalšími nečistotami (manganem, olovem, kadmíem a jinými kovy). Vyznačují se snadnou vyluhovatelností a může tedy dojít k jejich snadnému samovolnému uvolnění a následné migraci do půdy, vody i ovzduší. [9]

Zinek se ve vodě vyskytuje v rozpuštěných formách jako jednoduchý ion Zn^{2+} , hydroxokomplexy (např. $[Zn(OH)]^+$), karbonatokomplexy (např. $[Zn(CO)_3(aq)]^0$), uhličitánové a hydrogenuhličitánové komplexy ($[Zn(CO_3)_2]^{2-}$ a $[Zn(HCO_3)]^+$), sulfatokomplexy (např. $[ZnSO_4]^0$) a chlorokomplexy. V průmyslových odpadních vodách mohou být dále přítomny kyanokomplexy a amminokomplexy (v odpadních vodách z galvanizoven mohou zcela převažovat nad Zn^{2+}). [1]

Výskyt Zn ve vodách

Vzhledem k tomu, že sloučeniny obsahující zinečnatý kation snadno podléhají hydrolýze a komplexační schopnosti Zn^{2+} jsou nízké, může v neutrální a kyselé oblasti v čistých vodách Zn^{2+} dominovat nad jinými formami výskytu. Při vysoké koncentraci oxidu uhličitého mohou naopak dominovat karboxokomplexy ($[Zn(CO)_3(aq)]^0$) a hydroxozinečnatany.



Obr. 2: Diagram stability $Zn(OH)_2(s)$, $Zn(CO)_3(s)$ a hydroxid-uhličitánu $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2(s)$ v závislosti na hodnotě pH a koncentraci CO_2 . [1]

Rozpustnost zinku je v kyselé a neutrální oblasti limitována rozpustností uhličitánu a hydroxid-uhličitánu a v alkalické oblasti (cca od pH 8) rozpustností hydroxidu zinečnatého. Stav aktuální rovnovážné koncentrace závisí na pH a koncentraci veškerého oxidu uhličitého. Z diagramu vyplývá, že zinek se v přírodních vodách bude vylučovat primárně jako uhličitán, nebo hydroxid-uhličitán.

Jako ostatní kovy i zinek ve stojatých vodách podléhá vertikální stratifikaci. V anaerobních podmínkách u dna se za přítomnosti sulfidické síry může vylučovat $ZnS(s)$.

Koncentrace zinku ve vodách je v závislosti na pH a celkovému chemismu proměnlivá. Literatura ([1], [6]) uvádí, že v prostých povrchových a podzemních vodách bývá koncentrace Zn^{2+} orientačně v jednotkách až stovkách $\mu g \cdot l^{-1}$. Za přirozené, neškodné pozadí je považována koncentrace cca $150 \mu g \cdot l^{-1}$. Vyšší koncentrace se může vyskytovat v kyselých vodách z rudných dolů (řádově až $g \cdot l^{-1}$). [1]

Při poklesu pH dochází k mobilizaci Zn a při vzrůstu pH se fixuje (imobilizační procesy), přičemž značně stabilní jsou komplexní sloučeniny, které se tvoří právě v alkalickém prostředí. Při zvýšeném pH se proto schopnost sorpce snižuje.

Vlivy na organismy

Zinek je jeden z esenciálních stopových prvků pro obratlovce a některé druhy rostlin.

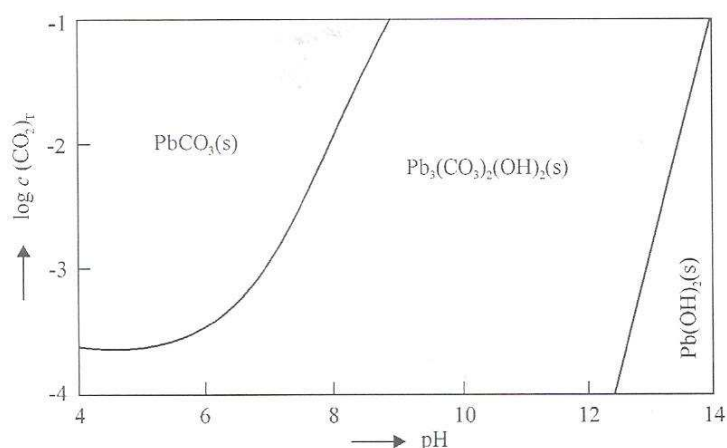
Jeho doporučený příjem pro dospělé osoby činí $20 \text{ mg} \cdot \text{den}^{-1}$ a jeho nedostatek může vyvolat zdravotní problémy. Za prahovou koncentraci toxicity pro člověka se považuje dávka $30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Typickým projevem akutní otravy je průjem, nevolnost a zvracení. Za projev chronické otravy se považuje anémie a dlouhodobá porucha trávicí funkce. Otravy zinkem ve vodě však nejsou příliš časté vzhledem k tomu, že látka negativně ovlivňuje organoleptické vlastnosti.

2.4. Olovo

Olovo patří mezi jeden z nejrozšířenějších kovů. V přírodě se vyskytuje ve formě rud – např. galenit (PbS), anglesit (PbSO_4), cerrusit (PbCO_3). Významným antropogenním zdrojem olova byly výfukové plyny, ale po zavedení bezolovnatého benzínu se podíl těžkých kovů pocházejících z tohoto zdroje snížil (olovnatý benzín obsahoval tetraethylolovo používaný antidetonátor, dodnes se používá pouze v leteckém palivu). Dalším antropogenním zdrojem olova jsou odpadní vody ze zpracování rud, výroby akumulátorů, výroby barevných kovů, sklářského průmyslu a keramického průmyslu (olovo je obsaženo v glazurách a barvivech).

Výskyt Pb ve vodách

Olovo se obvykle vyskytuje v oxidačních stavech Pb^0 , Pb^{2+} a Pb^{4+} . V závislosti na pH a koncentraci CO_2 v kyselé oblasti obvykle převažuje dvojmocný ion Pb^{2+} a v neutrální oblasti karbonatokomplex ($[\text{PbCO}_3(\text{aq})]^0$). V alkalické oblasti dominují hydroxokomplexy ($[\text{PbOH}]^+$) a dikarbonatokomplexy ($[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$). V přítomnosti dostatečných koncentrací chlóru mohou vznikat i chlorokomplexy, v přítomnosti síranů zase sulfatokomplexy. U vod s převahou organického znečištění vznikají organokomplexy.



Obr. 3: Diagram stability $PbCO_2(s)$, $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2(s)$ a $Pb(OH)_2(s)$ v závislosti na pH a koncentraci CO_2 . [1]

Rozpustnost olova je v kyselém prostředí limitována především rozpustností uhličitanu a až v alkalické oblasti rozpustností hydroxid-uhličitanu. K vylučování hydroxidu může dojít až od pH nad 12.

Přirozená koncentrace olova ve vodách je asi $20 \mu g \cdot l^{-1}$. Větší přirozená koncentrace může být způsobena vulkanickou činností, oplachem olovnatých rud, deponací atmosférických nečistot přírodního původu (prach). Vysokým obsahem olova jsou často zatíženy silně kyselé odpadní vody z výroby akumulátorů (řádově koncentrace v jednotkách až stovkách $mg \cdot l^{-1}$) a dále také první splachy silnic srážkami (jednotky $mg \cdot l^{-1}$).

Vlivy na organismy

Olovo je prvek s vysokým bioakumulačním potenciálem a proto se hromadí jak v organismech (biomase), tak i v sedimentech a kalech, což znesnadňuje jejich další použití. Olovo je považováno za potencionálně karcinogenní látku (karcinogenita nebyla zatím dostatečně prokázána). Při styku organismu s olovem pravděpodobně probíhá biomethylace (tvorba toxických organických methylderivátů). Mechanismus toxicity spočívá v kompetici jednoduchého kationtu Pb^{2+} s vápenatými a železnatými kationty v tvorbě thiolových skupin ($-SH$). Olovo vázané s thiolovými skupinami inhibuje funkci některých enzymů, potlačuje tvorbu hemoglobinu (při transportu organismem se ho až 95% kumuluje právě v erytrocytech). Dlouhodobě se ukládá v kostech (98% Pb je zde

vázáno, zbytek se akumuluje v játrech, ledvinách). Akutní otrava olovem má za následek vážné poškození nervového systému (i mozku), anoxii (nedostatek kyslíku v tkáních a buňkách), popř. zácpu a bolesti břicha (při perorálním užití). Chronická otrava se v počátku projeví jako zácpa, únava, nespavost, nechutenství a malátnost, později dochází k poruchám krvetvorby, poškození CNS a ledvin. [8]

2.5. Současné způsoby odstraňování vybraných těžkých kovů

V současné době se k čištění vod obsahujících kovové ionty používá řada metod. Mezi nejrozšířenější patří srážení chemickým aditivem, adsorpce, iontová výměna, různé typy membránových procesů (membránové filtrace, reverzní osmóza, dialýza).

Pro výslednou koncentraci kovů v odpadní vodě je rozhodující vliv na biologické procesy čistírny (odpadní vody přitékající na čistírnu nesmí dosahovat koncentrace, které lze považovat za škodlivé pro mikroflóru aerobních procesů).

Odstraňování srážením

Srážení je jeden z nepoužívanějších procesů a je založeno na tvorbě málo rozpustné sloučeniny, která je jednoduše separovatelná (např. filtrací, sedimentací apod.). Ke vzniku sráženiny může dojít změnou fyzikálních nebo chemických podmínek v roztoku. Mezi fyzikální podmínky patří např. změna teploty (např. u rozpuštěných bílkovin dochází při teplotě nad 65°C k denaturaci – vysrážení), která také úzce souvisí s rozpustností (např. $Pb(NO_3)_2$ při teplotě 0 °C se ve 100 g vody rozpustí 38,8 g, ale při teplotě 60 °C až 95 g – toto se týká nasycených roztoků, v praxi však koncentrace kovu ve vodě nikdy nedosáhne stavu nasycení). Mezi změny chemických podmínek patří především změna pH a přídavky činidel, které tvoří s kovem nové sloučeniny (hydroxidy alkalických zemin, uhličitany, fosforečnany, sulfidy a jiné).

Srážení hydroxidů

Cílem procesu srážení hydroxidem je úprava pH vody tak, aby rozpuštěné složky kovů utvořily nerozpustné sraženiny. Většinou se jako srážedlo používá hydroxid sodný ($NaOH$), nebo hydroxid vápenatý ($Ca(OH)_2$). Schopnost srážení hydroxidem je charakterizována součinem rozpustnosti sraženiny ($P_{Me(OH)_n}$) a zpravidla závisí na dvou faktorech: aktuální koncentraci kovu v roztoku ($c(Me^{n+})$) a pH vody (koncentrace hydroxidových aniontů $c(OH^-)^n$ - pOH). Koncentrace kovu v roztoku je přímo úměrná koncentraci pOH (a tedy nepřímo úměrná pH) – tzn., že se stoupajícím pH obsah kovu v roztoku klesne.

$$c(Me^{n+}) \cdot c(OH^-)^n = P_{Me(OH)_n}$$

Rovnice 2: Součin rozpustnosti hydroxidu kovu obecného vzorce $Me(OH)_n$

pH je míra koncentrace vodíkových iontů a pOH naopak míra koncentrace hydroxidových iontů. pH může nabývat hodnot 1 – 14. Pro vyjádření pH resp. pOH je používán záporný dekadický logaritmus příslušných koncentrací, podle následujících rovnic:

$$pH = -\log_{(10)}[H^+]$$

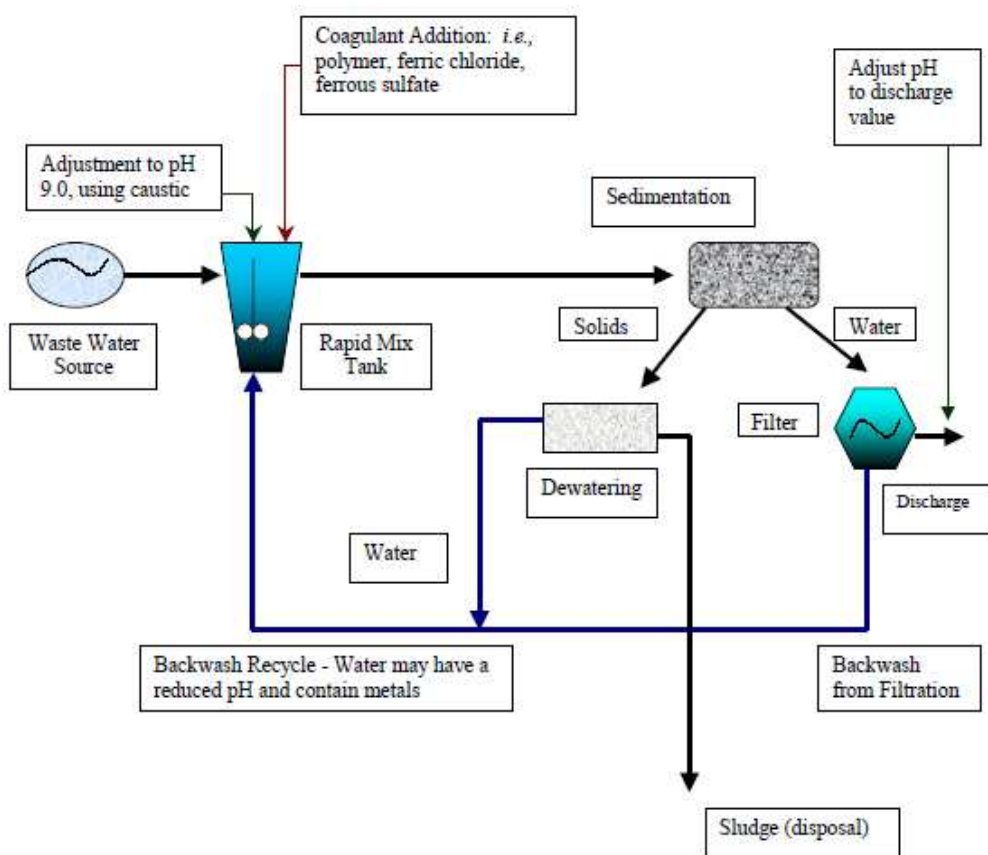
$$pOH = -\log_{(10)}[OH^-]$$

Rovnice 3: Vyjádření pH a pOH z koncentrace H^+ a OH^- iontů

Rozpustnost sloučeniny mimo teplotu ovlivňuje zejména přítomnost dalších rozpustných sloučenin v roztoku (tzv. iontová síla) a přítomnost komplexotvorných látek, tvořících rozpustné sloučeniny. Celkovou výslednou koncentraci kovu ovlivňuje také možnost sorpce dalších iontů na povrch sraženiny (zvláště u amorfních sraženin typu $Fe(OH)_3$ a $Al(OH)_3$).

Srážení sulfidy

Sraženiny kovů se sulfidy mají řádově nižší rozpustnost. Na rozdíl od hydroxidových sraženin se sulfidové sraženiny mohou tvořit i v kyselém až neutrálním pH, rovněž jim nevádí přítomnost komplexotvorných látek. K sulfidickému srážení může v přírodě docházet i samovolně, v anaerobním prostředí, kdy se mikrobiálním rozkladem organicky vázané síry uvolňuje H_2S . K odstraňování kovů v odpadních vodách se jako srážecí činidlo obvykle používá sulfid sodný (Na_2S) v přebytku a diethyldithiokarbaminan sodný - kupral ($(CH_3CH_2)_2NCS_2Na$).



Obr. 4: Obvyklé uspořádání srážecího procesu čištění odpadní vody obsahující kovy [13]

Odstraňování Cu

Měď může být z odpadní vody odstraněna srážením na nerozpustnou sůl, vylučováním na kovovou měď, nebo iontovou výměnou.

Srážení na nerozpustnou sůl je nejčastější forma čištění odpadní vody. Nejobvyklejší takto připravovanou solí je hydroxid mědnatý, který je připravován zvýšením pH vody na hodnotu 9. Výsledná koncentrace mědi ve vodě je cca 1mg/l, pokud nejsou přítomny cheláty. V přítomnosti chelátů je výsledná koncentrace vyšší. Mezi další nerozpustné soli patří uhličitán mědnatý (CuCO_3), fosforečnan mědnatý ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$) a sulfid mědnatý (CuS). Zbytkové koncentrace těchto sraženin jsou $10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, $1 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ a v případě sulfidu méně než $0,001 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$.

Při použití uvedených solí je nutné zajistit koncentraci aniontů na dostatečně vysoké úrovni, aby mohlo dojít ke srážení a upravit pH tak, aby byl anion samostatný – volný pro reakci s mědí. Pokud se jedná o srážení v přítomnosti chelátů (měď je vázána např. 2011

k EDTA ligandu), je nutno zařadit druhý stupeň čištění. Tento stupeň obvykle znamená přidání dalšího kationtu za účelem vzniku sraženiny s reziduálním aniontem. Vhodným kationtem je např. vápník. Ačkoli je tento dvoustupňový proces komplikovanější než jednoduché srážení hydroxidem, výsledná koncentrace mědi může být mnohem nižší. Měď může být rovněž vyloučena z roztoku pomocí redukčních činidel. Používanými sloučeninami jsou sulfid železnatý, uhličitán železnatý a síran železnatý. Redukce nejlépe probíhá v přítomnosti média s velkým měrným povrchem (např. křemelina, aktivní uhlí nebo písek), tak aby místa, na kterých se vyloučený kov může zachytit, byly co nejdostupnější. Pokud je povrch nedostatečný, měď se vyloučí ve formě jemné kovové suspenze (zákalu), která je pak velmi obtížně filtrovatelná a téměř nepodléhá sedimentaci. Dalším způsobem odstranění mědi z roztoku může být iontová výměna. Jako iontoměnič je často používán slabě zásaditý katex (např. sodný), ale pro čištění vod s obsahem chelátů je vhodný i anex s obsahem žádaného aniontu (chelátový ligand uvolní měď a sám se zachytí v ionexu). Tato metoda je vhodná zvláště pro selektivní odstranění mědi v přítomnosti jiných kovů. Lze s ní dosáhnout zbytkové koncentrace do $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. [12]

Odstraňování Zn

Způsoby odstraňování zinku jsou podobné jako u odstraňování mědi, s tou výjimkou, že zinek nemůže být odstraněn redukcí. Pokud je zinek přítomen v komplexní formě s kyanidem, musí být z komplexu nejprve uvolněn oxidací (např. O_3 nebo KMnO_4), poté následuje srážení. Stejně jako měď, zinek může být srážen uhličitany, fosforečnany nebo sulfidy. Na rozdíl od mědi, nemůže být redukován až na Zn^0 v dostatečně nízké koncentraci. Zinek může být rovněž odstraněn ionexovými metodami stejnými jako měď.

Odstraňování Pb

Při vysokých koncentracích musí být voda obvykle předčištěvána a to přidavkem srážedla (sulfidu nebo fosforečnanu). Olovo pak může být odstraňováno ultrafiltrací nebo mikrofiltrací na kompozitních membránách. Např. při odpadní vodě s pH 6 se nejprve převede na nerozpustné sraženiny nebo komplexy, které membrána dokáže efektivně zachytit. Samotné částice sraženiny také fungují jako adsorbent pro další olovo. Zachycovací schopnost se pak násobí. Takto vyčištěná voda obvykle může být již vypouštěna do veřejné kanalizace bez obav na vliv na biologické procesy čistírny. [10]

Olovo může být dále čištěno redukcí nebo iontovou výměnou. Při iontové výměně je však ionex obtížně regenerovatelný a většinou se jedná o ionex na jedno použití. Obvykle se používá pro velmi zředěné roztoky (často s přídavkem redukčního činidla)

Pokud se olovo vyskytuje v organokovových sloučeninách (zdrojem jsou výluhy ze skládek) je obvykle srážení obtížné, protože vázaný kov nemůže tvořit sraženinu. Organická část sloučeniny musí být buď oxidována, nebo může být celá sloučenina adsorbována na aktivní uhlí. Obě metody jsou složité proveditelné a nemusí být nutně efektivní.

2.6. Charakteristika popela ze spalování biomasy

Popel ze spalování biomasy je charakteristický především vysokou koncentrací alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Obsahuje rovněž velké množství oxidů křemíku, železa, hliníku, fosforu a síry. Mimo tyto základní komponenty obsahuje popel řadu rizikových prvků jako arsen, kadmium, chrom, měď, rtuť, nikl, olovo a zinek. Pro jejich koncentraci je určující obsah ve spalované biomase. Mimo měď a zinek se jejich koncentrace pohybují v jednotkách až desítkách $mg \cdot kg^{-1}$.

Složka	Rozmezí hodnot (hm. %)	Průměrný obsah (hm. %)
CaO	12,31 - 44,00	33,21
SiO₂	19,11 - 37,97	28,87
K₂O	7,14 - 25,59	12,63
Fe₂O₃	0,49 - 16,59	6,41
Al₂O₃	2,04 - 9,47	4,71
MgO	2,21 - 6,19	3,44
P₂O₅	1,48 - 4,51	2,77
SO₃	0,03 - 12,21	2,56
MnO	0,13 - 3,37	1,70
NaO	0,17 - 1,24	0,72
BaO	0,09 - 0,29	0,19
ZnO	0,11 - 0,19	0,15
CuO	0,01 - 0,04	0,02

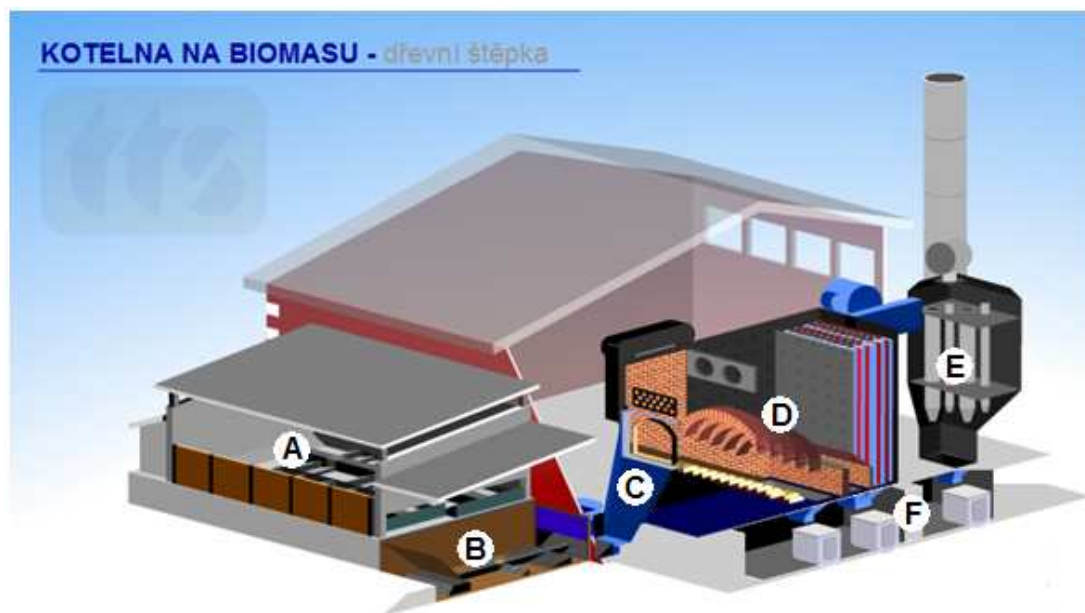
Tabulka 1: Průměrné složení popela ze spalování biomasy. [17]

Složení popela je značně proměnlivé v závislosti na druhu spalované biomasy (druh dřeviny, spalovanou částí stromů – kůra, dřevo, pařezy, geografickou polohou růstu rostliny apod.) a použité technologii spalování (průběh spalovacího procesu, teplota spalování, odlučování prachových částic apod.). Důležitý je také výskyt nečistot – vlivy těžební technologie, shromažďování a skladování paliva.

Popel ze spalování biomasy je jemný, porézni a reaguje alkalicky. Má dobré sorpční vlastnosti (plocha aktivního povrchu se v závislosti na složení a teplotě spalování pohybuje od 5 do $105 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Částice mohou dosahovat rozměrů od $10 \mu\text{m}$ až po makroagregáty tvořené spečeninami. Literatura uvádí, že dokonalým spalováním biomasy vzniká 2 – 10% popela. [18]

Kotle na spalování biomasy

Energie z biomasy je současně získávána především ze spalování, které se děje buď na roštu, nebo na fluidní vrstvě. Rozšířenější je spalování na roštu, kdy je palivo posunováno pohyblivým roštem do jádra spalovací komory, kde je nejvyšší teplota. Jak palivo postupuje po roštu, dochází k vysušení biomasy, následně pyrolýze, redukci a konečně k oxidaci (spálení).



Obr. 5: Kotel na spalování biomasy s pohyblivým roštem: A) denní zásobník paliva; B) zavážecí lis; C) vyhřívaná hubice pro dopravu stlačeného paliva do kotle; D) kotel s pohyblivým roštěm; E) multicyklón; F) popelové hospodářství. [21]

Například bio kotel v Krnově společnosti Dalkia Česká republika, a.s., má jednotkový výkon 34 MW_t při účinnosti 87%. V kotli se spaluje dřevní štěpka, šťovík Uteuša, peletky, kůra, piliny, obilný šrot a rychle rostoucí dřeviny. Kotel je vybaven odlučovacím zařízením tuhých znečišťujících látek, za kterým je instalován tkaninový filtr (velikost částic na vstupu do tkaninového odlučovače 1 mm).

Malých a středních výtopen, kde se výkon kotlů pohybuje od desítek kW do několika MW, je v České republice cca 12 a jako palivo používají zejména dřevní štěpku, slámu a peletovanou a briketovanou dřevní surovinu. Oproti výtopnám na zemní plyn musí mít výtopny na biomasu zajištěn skladovací prostor a musí být opatřeny zařízením na úpravu paliva (drcení, lisování, sušení). Také kotle jsou složitější a investičně nákladnější.

Mimo spalování může být energie z biomasy získána ještě chemickými přeměnami (pyrolýzou, zplyňování, kvašením, fermentací apod.). Více informací o technologii je uvedeno v literatuře ([19], [20]).

Typy popela

Typy popela můžeme rozdělovat podle různých kritérií, obvykle se dělí podle toho, z jaké části kotle pocházejí. Z roštových spalovacích kotlů pochází 3 základní typy popela: Roštový (tzv. spodní) pochází přímo ze spalovací komory. Jedná se o propady roštovými otvory do sběrného prostoru. Tento popel má největší zrnitostní škálu a často obsahuje i agregáty velikosti několika centimetrů. Roštový popel je rovněž charakteristický nejvyšší teplotou (viz níže).

Další typ popela je tzv. cyklonový popel. Ten pochází z multicyklón zařazených jako čistící prvek za spalovací komoru, nebo za tepelný výměník. Jedná se o jemnou frakci velikostně do 0,1 mm, tvořenou většinou lehkými částicemi.

Poslední typ popela z konvenčních roštových spalovacích kotlů je popílek z filtrů. Filtry jsou obvykle zařazeny na konec procesu před vypouštění spalin. Filtry mohou být tkaninové nebo elektrostatické a slouží k zachycování nejjemnější frakce spalin (řádově desítky μm). Tento popel vzniká při nejnižší teplotě.

Celkové množství popela je nerovnoměrně rozděleno mezi uvedené frakce. Např. spalováním kůry stromů zaujímá 74 – 85% celkové hmotnosti popela spodní roštový popel. Cyklonový poletavý popel (popílek) tvoří 15 – 25% celkové hmotnosti a relativně malé množství připadá na popel zachycený na filtrech (1-4%). Naproti tomu při spalování

dřevěných pelet a pilin zaujímá spodní popel jen 20 – 30%, popílek z cyklon 55 – 65% a popílek z filtrů 10 -15%.

Vlivy na chemické složení popela

Složení popela je velmi závislé právě na frakci, ze které popel pochází. Na spalování můžeme pohlížet jako na proces termodynamické separace jednotlivých složek paliva. Kovy s nízkou těkavostí (např. nikl, chrom, vanad apod.) budou koncentrovány spíše ve spodních frakcích anebo v cyklonovém popelu. To platí také pro nutrienty, jako jsou vápník, hořčík, fosfor a draslík, který je těkavější než ostatní prvky, ale přesto ho až 85% zůstává ve spodní frakci. Rizikové kovy (*Cd*, *Zn*, *Pb*, *Hg* apod.) se koncentrují v cyklonovém popílku a především v popílku z filtrů. [16]

Objasněním tohoto jevu je jednoznačně teplota, se kterou jednotlivé frakce opouští kotel. Spodní roštový popel opouští kotel při teplotách mezi 600 a 1000°C, což ho činí teoreticky bez obsahu těžkých kovů. Teplota v cyklónách se pohybuje obvykle mezi 140 až 200°C. Teplota na filtrech (resp. u zplyňovacích kotlů v kondenzační komoře) je pak nižší než v cyklónách a dosahuje 40°C (v případě kondenzačních komor) až 140°C (v případě elektrostatických filtrů).

Při těchto teplotách nastává desublimace a kondenzace těkavých kovů a jejich sloučenin (např. kondenzační bod pro výše uvedený kotel v teplárně Krnov je udáván 120°C, tzn., že pokud teplota spalin neklesne pod tuto hranici, dodavatel kotle negarantuje požadované parametry emisí). Z tohoto důvodu jsou koncentrace kovů ve studenějších frakcích vyšší. Např. koncentrace kadmia je v popelu z cyklón 20x vyšší než z roštů a ve frakci z filtrů až 200x vyšší.

Uplatnění popela ze spalování biomasy je v současné době rozšířeno zejména v zemědělství, kde se používá spodní frakce jako přídavek k hnojení, popř. pro regulaci kyselosti půdy (místo vápna). Dále se popel (ze všech frakcí) využívá ve stavebnictví jako přídavek do různých stavebních hmot (např. betonu, k sádrovci pro lité podlahy apod.). [21], [25].

2.7. Adsorpce

Adsorpce je jev na fázovém rozhraní, kdy za působení mezipovrchových sil dochází k zachycování částic k povrchu tuhé fáze.

Dělení adsorpce

Podle typu vazebných sil se adsorpce dělí na fyzikální (van der Waalsovy síly), chemická (podstatou je elektromagnetická vazba mezi atomy) a elektrostatická – iontová (Coulombovské síly mezi opačně nabitými částicemi). Fyzikální sorpce je nespecifická a vzhledem k povaze sil může dojít k vytvoření vícenásobné vrstvy absorbátu. Naopak chemisorpce je specifická a na povrch absorbentu se může navázat pouze jedna tenká vrstva.

Sorbenty pak lze obecně rozdělit podle náboje na polární (silikagel, hydratované oxidy, hlinitokřemičitany) a nepolární (aktivní uhlí). Podle pH na zásadité (hydratované oxidy) a kyselé (silikagel, hlinitokřemičitany).

Adsorpci ovlivňuje především:

- charakter molekuly (molekulová hmotnost, přítomnost funkčních skupin, postranní řetězce apod.)
- charakter sorbentu (zrnitost, pórovitost, specifický povrch, chemické vlastnosti, zejm. polarita)
- vliv pH (pokud absorbát obsahuje disociovatelné skupiny)
- vliv teploty (zejm. při sorpci plynů) a doby adsorpce

Adsorpční rovnováha

Po určité době kontaktu adsorbentu s adsorbátem dojde k ustavení dynamické rovnováhy. Tento rovnovážný stav charakterizují adsorpční izotermy, které vyjadřují vzájemnou závislost adsorbovaného množství, teploty a rovnovážné koncentrace absorbátu. Při konstantní teplotě se měří rovnovážná koncentrace rozpuštěné látky v roztoku a adsorbované množství.

Langmuirova izoterma

Vhodná pro popis chemisorpce a elektrostatické adsorpce, kdy se tvoří pouze jedna vrstva adsorbátu a všechna aktivní místa na povrchu jsou si rovnocenná (pravděpodobnost adsorpce je ve všech místech stejná). Adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují. [23]

$$a = a_{max} \frac{b \cdot c_r}{1 + b \cdot c_r}$$

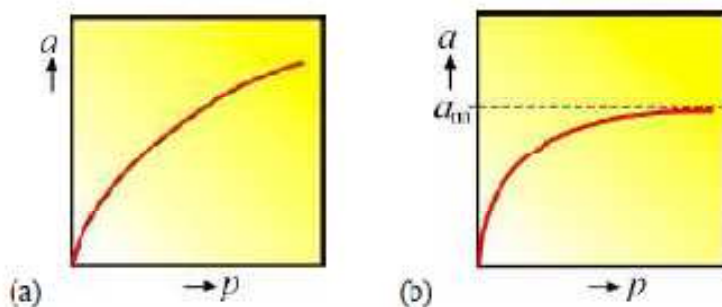
Rovnice 4: Tvar Langmuirovy izotermy; a - adsorpční kapacita (množství adsorbované látky na jednotku sorbentu); a_{max} - maximální adsorbované množství; b - konstanta (zjišťovaná experimentálně); c_r - rovnovážná koncentrace adsorbované látky [1]

Freundlichova adsorpční izoterma

Nejstarší izoterma, vhodná pro popis fyzikální adsorpce, kdy dochází k vícevrstvému ukládání na povrchu a pro popis adsorpce na povrchu heterogenních látek (aktivní centra si nejsou rovnocenná). [23]

$$a = k \cdot c_r^\beta$$

Rovnice 5: Tvar Freundlichovy izotermy; a - adsorpční kapacita; β, k – konstanty; c_r - rovnovážná koncentrace adsorbované látky [1]



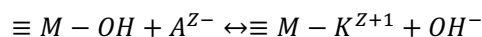
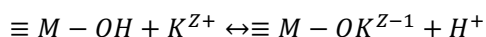
Obr. 6: Tvary adsorpčních izoterm: A) Freundlichova; B) Langmuirova; a_m - adsorbované množství odpovídající úplnému pokrytí povrchu jednou vrstvou adsorbátu. [24]

Postupně byly odvozeny další typy izoterem pro popis sorpce. Např. Langmuir-Freundlichova izoterma, BET izoterma, která vznikla rozšířením Langmuierovy rovnice, Temkinova izoterma a jiné. Více lze nalézt v literatuře ([3], [24]).

Největší význam má adsorpce na hydratovaných oxidech kovů, křemičitanech a hlinitokřemičitanech. Obecně se jedná o polární absorbenty, u nichž se velikost povrchových sil uplatňuje příměrně velikosti povrchu absorbentu. Nejrozšířenějším typem adsorpce v oblasti čištění vod je pak iontová adsorpce, která se uplatňuje při čiření vody např. při odstraňování arzenu, popřípadě chromu, olova a dalších aniontů. Funguje na principu sorpce daných aniontů na hydratovaných oxidech železa a hliníku. [23]

Adsorpce na hydratovaných oxidech

Adsorpce na hydratovaných oxidech je objasňována modelem iontové výměny, kdy kation je vyměněn za proton hydroxidové skupiny. Pokud dochází k výměně aniontů, pak předpokládá, že v kyselém prostředí přijmou hydroxidové skupiny vodíkový kationt za vzniku $\equiv M - OH_2^+$ a zároveň naváží ekvivalentní množství aniontu, nebo dochází k přímé výměně skupiny OH za aniont v roztoku podle následujících rovnic:



Rovnice 6: Příklad výměny iontů v hydratovaných oxidech, M - kov, A - anion, K - kation [1]

Při kyselém pH převažuje kladný náboj povrchu, sorbent tedy bude upřednostňovat anionty a dojde k uvolnění OH^- skupin do prostředí. U alkalických hodnot pH naopak.

Adsorpce na hlinitokřemičitanech

Hlinitokřemičitany mají koloidní charakter a jejich chování z hlediska sorpce souvisí s pH. Při pH 6 až 8 se chovají jako měniče kationtů, jelikož náboj povrchu je záporný.

Iontová výměna, která v přírodě na hlinitokřemičitanech probíhá, je významným dějem, který ovlivňuje chemické složení přírodních vod. Jedná se o proces udržování dynamické rovnováhy.

Adsorpce na popelech

Vysoká sorpční schopnost popelů je všeobecně známa. Vzhledem k tomu, že popel obsahuje převážně oxidy v hydratovaných formách a částečně hlinitokřemičitany, bývá sorpce popelu vysvětlována právě jejich modely.

Vlhký popel tedy vytváří na svém povrchu vrstvičku hydratovaných forem a tyto hydratované formy různých alumosilikátů - hydrogely - fungují jako dobré sorbenty. Velký měrný povrch zvyšuje efektivní rychlost sorpce (větší množství aktivních center) a také umožňuje případný intenzivní rozvoj mikroflóry - pokud je popel smíšen s biologicky aktivní látkou, což může účinnost dekontaminace dále zvýšit. Vazba sorbovaných škodlivin je velmi pevná, takže ani dlouhodobé působení vody, ať srážkové nebo spodní, nezpůsobuje vymývání toxických a znečišťujících látek. Případná kyselost deště je neutralizována působením alkalických složek popela.

Další informace o adsorpci lze nalézt v literatuře ([1], [3], [5], [6], [24]).

3. Experimentální část

3.1. Použité chemikálie a materiál

Chemikálie používané při experimentech byly čistoty p.a.: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (Lach-Ner, Neratovice), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Lach-Ner, Neratovice), $Pb(NO_3)_2$ (Lachema, Neratovice), HNO_3 65 % (Merck KGaA, Německo), na ředění byla použita demineralizovaná voda čištěná reverzní osmózou.

Jako sorbenty byly používány nejprve tři, později dva druhy popela. Popely pocházely ze tří zdrojů a pro usnadnění orientace byly označeny názvy Krnov, Roštín a Krb.

Popel Krb

Popel „Krb“ pocházel z domácího spalování dřevin (převážně ovocných stromů a jehličnanů) na otevřeném ohništi. Tento druh popela byl charakteristický jemnou strukturou, výrazně světlejší barvou (obsah oxidů vápna) a značně alkalickou reakcí.



Obr. 7: Fotografie homogenizovaného vzorku popela „Krb“

Popel „Roštín“ pocházel z Bioenergetického centra Roštín. Bioenergetické centrum je v podstatě kotelna na spalování obilné a řepkové slámy, dodávající teplo do celé obce Roštín u Kroměříže.

Centrum je vybaveno jedním hlavním a jedním záložním kotlem. Hlavní kotel pochází z Dánska a jeho jednotkový výkon je 4 MW. Je na něj napojeno 145 domácností, obecní úřad, základní a mateřská škola, tělocvična, koupaliště a kostel. Centrum je v provozu od 2011

r. 2002. Technologie je založena na spalování na vodou chlazeném vodorovném roštu, odkud pochází většina popele. Pro úpravu emisí je za spalovací část zařazen multicyklon s 16 - ti odlučovacími trubkami a za něj pak hadicový tryskový filtr, který slouží k suchému zachycování prachů ze spalin příp. odpadního vzduchu s impulsním čištěním pomocí stlačeného vzduchu. [25]

Popel Roštín

Vzorek popela „Roštín“ pocházel ze spodní frakce. Obsahoval tedy relativně menší množství těžkých kovů. Popel byl charakteristický vyšším obsahem křemíku (až 50% oxidů) a nižším obsahem vápníku. To se při experimentu projevilo nejen tmavším zabarvením, ale rovněž méně alkalickou reakcí.



Obr. 8: Fotografie homogenizovaného vzorku popela „Roštín“

Popel Krnov

Popel „Krnov“ pocházel z výtopny společnosti Dalkia Česká republika, a.s., v Krnově na Opavsku. Spalovací zařízení Teplárna Krnov má v současnosti výkon 122 MW, rozdělených celkem do 3 kotlů, z nichž dva jsou od r. 2006 na spalování biomasy (původně se v teplárně spalovalo černé uhlí, později v kombinaci s hnědým uhlím a biomasou). Jak bylo uvedeno výše, jako palivo je v bio kotli používána zelená dřevní štěpka, šťovík Uteuša, peletky, kůra, piliny, obilný šrot a další rychle rostoucí dřeviny, které jsou před vstupem do spalovací komory nadrceny na jemnější částice. Technologie spalování je opět roštová, se zařazením multicyklónu a textilního filtru pro úpravu spalin. Teplota spalin v jednotlivých kotlích dosahuje 140 – 180°C.

Teplárna Krnov vyrábí páru o teplotě 95°C , kterou zásobuje pětinu domácností města Krnov (cca 2400) a některé stavby občanské vybavenosti (např. Sdružené zdravotnické zařízení Krnov). Roční průměrná spotřeba biomasy je přibližně 80 000 t a měřená produkce popela je přes 3000t (z toho 2640t je roštový popel).

Vzorek popela použitý v experimentech pocházel ze spodní frakce, tedy z roštu. Vzorek byl dále charakteristický vyšším obsahem vápníku, světlejším zabarvením a méně alkalickou reakcí.



Obr. 9: Fotografie homogenizovaného vzorku popela „Krnov“

Pro účely experimentu byly všechny vzorky popelů homogenizovány a prosety sítím s velikostí ok 1mm.

Označení vzorku	Původ / frakce	Alkalická reakce ¹
Krb	Otevřené ohniště / -	11,52
Roštín	Bio kotel / roštová frakce	7,75
Krnov	Bio kotel / roštová frakce	9,89

Tabulka 2: Přehled vzorků popela s mírou alkalické reakce.

¹ Orientační měření alkalické reakce: do 100g destilované vody s původním pH 6,71 bylo přidáno 1g daného vzorku popela. Zvýšení pH vypovídá o obsahu alkalických kovů, zejm. vápníku ve formě CaO a draslíku ve formě K_2O . Naopak např. SiO_2 , kterého popel obsahuje obvykle rovněž velké množství, pH razantně nezvyšuje.

3.2. Použité přístroje, zařízení a vybavení

- Atomový absorpční spektrometr SpectrAA-30 (Varian Inc., USA) s plamenovou atomizací (vzduch-acetylén).
- laboratorní pH metr WTW InoLab (Weilheim, Německo)
- laboratorní analytické digitální váhy AB 104 – S a AG 204 (Mettler Toledo, Švýcarsko)

Ostatní zařízení:

- laboratorní mechanická míchačka
- papírový filtr ($1,2\ \mu m$) (Whatman, USA)
- porcelánová třecí miska s tloučkem

3.3. Experiment

Cílem experimentů bylo prokázat schopnost vybraných vzorků popela odstraňovat kovy z modelových roztoků olova, zinku a mědi. Modelové roztoky pro samostatné kovy byly připraveny rozpuštěním pevných solí v koncentracích $100\ mg \cdot l^{-1}$: v odměrné baňce o objemu $1000\ ml$ bylo rozpuštěno $159,847\ mg\ Pb(NO_3)_2$, $439,754\ mg\ ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ a $389,864\ mg\ CuSO_4 \cdot 5H_2O$ a následně doplněno demineralizovanou vodou po rysku. Směsný modelový roztok byl připraven v rozsahu koncentrací $0,1\ mg \cdot l^{-1}$ do $100\ mg \cdot l^{-1}$ každého kovu, vždy v objemu $100\ ml$.

3.3.1. Průběh experimentu

Modelový roztok byl smíchán s popelem v dávkách 0,1g až 1,0g. Popel byl do roztoku dávkován s cílem nepřekročit pH 9, protože při vyšším pH dochází ke zpětnému uvolňování kovů do roztoku (viz imobilizační procesy a diagramy rozpustnosti jednotlivých kovů v kap. 2).

Roztok byl po přidavku popela za občasného promíchávání nechán 20 minut sorbovat.²

Doba sorpce byla zvolena na základě toho, že na sorpci je pohlíženo jako na dvoufázový proces. V první fázi dochází k rychlé adsorpci, protože volný povrch a počet aktivních míst je velký a dobře dostupný. V druhé fázi, která je pomalejší, dochází k sorpci druhé vrstvy, popř. k absorpci dovnitř sorbentu, do hůře dostupných míst (např. pórů). Vzhledem k možnému využití sorbentu pro čištění odpadních vod byla upřednostněna první rychlá fáze.

Po fázi adsorpce bylo změřeno pH a roztok byl zfiltrován přes papírový filtr (1,2 μm), aby částčky popela nemohly ucpat kapiláru spektrometru a zároveň aby nedocházelo k ovlivňování spektra plamene spalovaným popelem. Filtráty i původní roztoky byly fixovány přidavkem 5 ml 65% HNO_3 a následně měřeny atomovou absorpční spektrometrií.

Všechny experimenty byly prováděny při laboratorní teplotě 20 - 24°C.

3.3.2. Stanovení množství kovu v roztoku

Pro stanovení množství mědi, zinku a olova v roztoku je možné využít řadu instrumentálních metod. Mezi nejpoužívanější patří atomová emisní a absorpční spektrometrie, potenciometrie, titrační metody, gravimetrie nebo spektrofotometrie.

3.3.3. Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) využívá jako analytickou vlastnost absorpci záření volnými atomy sledovaného elementu. Úbytek primárního záření je mírou koncentrace volných atomů prvku, který záření absorboval. Rozdíly energií mezi

² Doba sorpce se u různých autorů liší, např. lit. [26] je uvedena doba sorpce mědi a zinku 20 min, ale dle [27] a [28] 1 – 6 hodin. Lit. [31] uvádí i 72 hodin.

jednotlivými elektronovými stavy atomu jsou charakteristické pro každý prvek. Metoda AAS s plamenovou ionizací umožňuje měřit koncentraci asi 60 prvků (kovů a přechodných prvků) a používá se při analýzách vzorků různého původu. Významný je podíl této metody při sledování nízkých obsahů toxických prvků ve vzorcích životního prostředí, kde se velmi dobře uplatňuje pro svou vysokou citlivost a selektivitu. [30]

Ve spektrometru SpectrAA-30 byla jako zdroj záření použita výbojka s dutou katodou (emituje čárové spektrum prvku, ze kterého je vyrobena). Pro účely experimentu byly použity výbojky s vlnovými délkami uvedenými v tabulce 3. Jako atomizátor byl použit laminární předmíchaný plamen (acetylen – vzduch). Analyzovaný vzorek byl do plamene přiváděn ve formě aerosolu, který vzniká v pneumatickém zamlžovači pomocí vzduchu přiváděného pod tlakem.

Prvek	Vlnová délka (nm)	Pracovní proud (mA)	Mez detekce (mg · l ⁻¹)	Mez stanovitelnosti (mg · l ⁻¹)
Pb	283,3	10	0,005	0,015
Cu	324,8	4	0,005	0,015
Zn	213,9	5	0,010	0,030

Tabulka 3: Vlnové délky a meze detekce a stanovitelnosti při experimentech

Při samotném měření se nejprve změří nulový roztok (tzv. blank), což je ředící voda, okyselená HNO_3 . Poté se změří kalibrační standardy a z nich si software sestaví kalibrační křivku. Výsledek každého měření byl sestaven jako průměr tří naměřených hodnot.

3.4. Zpracování dat

Všechny statické výpočty byly provedeny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ programem QC.Expert, trial verze 3.2. Naměřená data byla zpracována programovým vybavením spektrometru SpectrAA-30.

4. Výsledky a diskuze

Pro porovnání popelů byly data zpracovány v excelu a bylo vypočítáno adsorbované množství připadající na 0,1 g popela, podle vztahu:

$$a = \frac{(c_0 + c_e) \cdot V}{m_n}$$

Rovnice 7: výpočet absorbovaného množství na 0,1 g popela, kde a je adsorbované množství, c_0 je počáteční koncentrace, c_e je rovnovážná koncentrace, V je objem roztoku a m_n je skutečná navážka popela.

Na obrázcích v následujících kapitolách je znázorněna závislost maximálního adsorbovaného množství na rovnovážné koncentraci. Naměřenými daty je dále proložena Langmuirova izoterma.

Konstanty izotermy byly vypočteny lineární regresí z naměřených dat. Kvalita regrese byla stanovena korelačním koeficientem R , střední kvadratickou chybou predikce (MEP) a Akaikeho informačním kritériem AIC. U korelačního koeficientu platí, že čím je bližší jedné, tím je interval spolehlivosti přesnější. U Akaikeho kritéria a MEP platí, že čím jsou nižší, tím jsou data spolehlivější. Jednotlivé koeficienty jsou uvedeny v následující tabulce:

	Lineární regrese Langmuierova izoterma			Lineární regrese Freundlichova izoterma		
	R	MEP	AIC	R	MEP	AIC
Zn + Roštín	0,666	0,489	-5,919	0,690	0,007	-30,788
Zn + Krnov	0,984	0,128	-18,784	0,582	0,002	-54,863
Cu + Roštín	0,808	0,245	-14,061	0,776	0,117	-22,753
Cu + Krnov	0,855	0,254	-17,009	0,905	0,041	-33,230
Pb + Roštín	0,998	0,004	-32,101	0,797	0,077	-13,644
Pb + Krnov	0,995	0,018	-21,008	0,986	0,641	-4,677
Směsný vz. Zn + Roštín	0,615	25,150	7,255	0,907	0,238	-8,965
Směsný vz. Zn + Krnov	0,861	0,255	-24,037	0,881	1,607	-2,836
Směsný vz. Cu + Roštín	0,848	0,070	-12,174	0,865	0,456	-4,848
Směsný vz. Cu + Krnov	0,982	0,840	-9,625	0,988	0,052	-14,356
Směsný vz. Pb + Roštín	0,742	0,001	-42,288	0,954	0,350	-5,857
Směsný vz. Pb + Krnov	0,137	0,000	-53,917	0,926	0,918	-0,740

Tabulka 4: Regresní koeficienty pro Langmuierovu a Freundlichovu izotermu

Experimentálně zjištěné konstanty z rovnice regresní přímky jsou shrnuty v následující tabulce:

Experiment:	Langmuierova izoterma:		Freundlichova izoterma:	
	a_m	b	n	k
Zn + Roštín	10,638	0,095	5,650	4,332
Zn + Krnov	10,417	0,084	9,615	5,842
Cu + Roštín	30,303	0,030	1,931	2,849
Cu + Krnov	35,714	0,023	2,445	4,242
Pb + Roštín	41,667	0,240	3,030	14,880
Pb + Krnov	50,000	0,400	1,818	8,166
Směsný vz. Zn + Roštín	8,197	0,151	6,623	3,180
Směsný vz. Zn + Krnov	1,139	2,280	1,302	2,790
Směsný vz. Cu + Roštín	3,236	0,441	1,842	0,641
Směsný vz. Cu + Krnov	27,778	0,006	3,106	6,606
Směsný vz. Pb + Roštín	40,000 ³	8,750	23,104	1,418
Směsný vz. Pb + Krnov	200,000 ³	0,010	1,209	28,389

Tabulka 5: Hodnoty konstant pro Langmuierovu izotermu

Podrobná statistika dat a grafy lineárních regresí jsou uvedeny v příloze.

³ Hodnota není platná, protože a_m je vypočtena z konstanty Langmuierovy izotermu a uvedenému měření lépe odpovídá Freundlichova izoterma (viz tab. 4), která maximální adsorbované množství neudává.

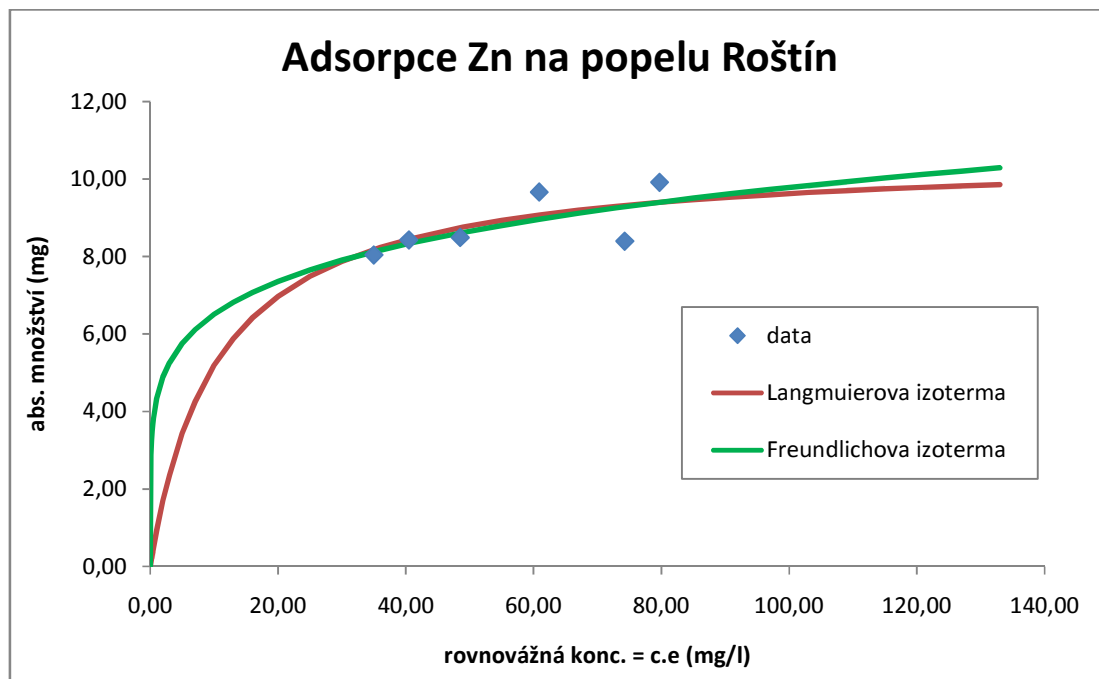
4.1. Sorpce Zn^{2+}

pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml	Koncentrace před adsorpcí (mg/l)	Koncentrace po adsorpci c.e (mg/l)	Procentuální úbytek koncentrace	Odstraněné množství na 0,1g popela (mg/0,1g)
6,58	6,67	0,125	103,400	91,600	11,41%	9,440
6,58	6,85	0,211	103,400	82,800	19,92%	9,763
6,58	6,97	0,301	103,400	76,000	26,50%	9,097
6,58	7,07	0,378	103,400	70,700	31,62%	8,646
6,58	7,14	0,411	103,400	64,900	37,23%	9,377
6,58	7,19	0,500	103,400	58,200	43,71%	9,038
6,58	7,26	0,579	103,400	55,400	46,42%	8,292
6,58	7,32	0,590	103,400	51,000	50,68%	8,881
6,58	7,46	0,750	103,400	37,400	63,83%	8,800

Tabulka 6: Tabulka výsledků odstranění Zn^{2+} v jednosložkovém roztoku – popel Krnov

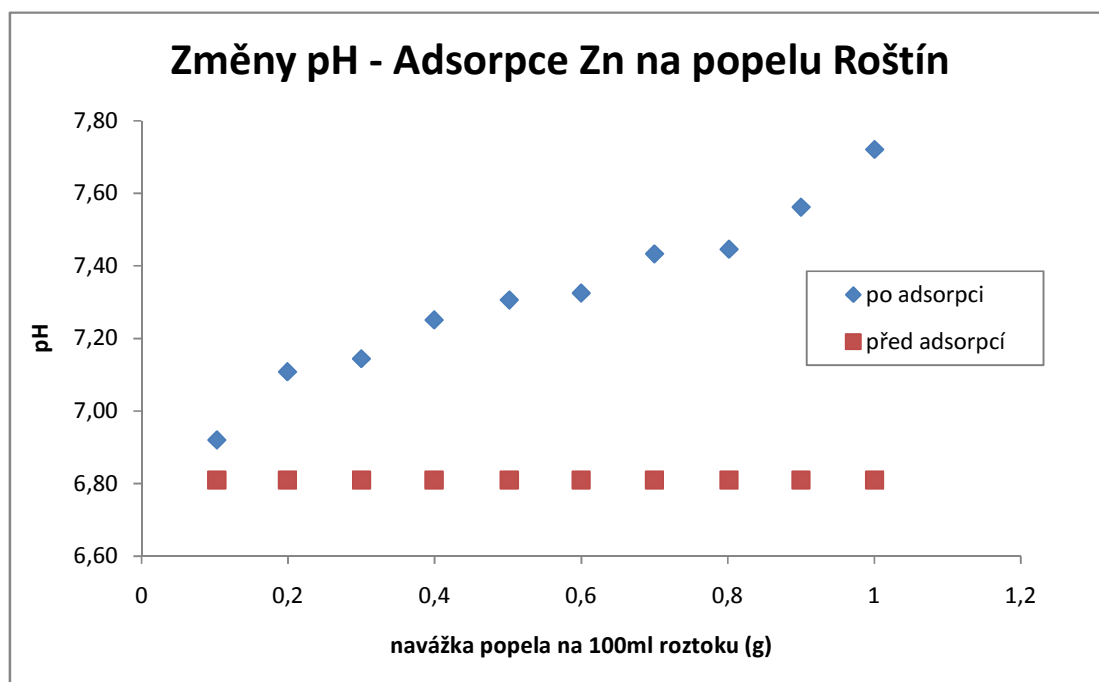
pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml	Koncentrace před adsorpcí (mg/l)	Koncentrace po adsorpci c.e (mg/l)	Procentuální úbytek koncentrace	Odstraněné množství na 0,1g popela (mg/0,1g)
6,81	6,92	0,103	99,480	88,220	11,32%	10,943
6,81	7,11	0,199	99,480	79,720	19,86%	9,915
6,81	7,14	0,300	99,480	74,270	25,34%	8,398
6,81	7,25	0,400	99,480	60,870	38,81%	9,665
6,81	7,31	0,502	99,480	49,490	50,25%	9,956
6,81	7,33	0,600	99,480	48,500	51,25%	8,495
6,81	7,43	0,700	99,480	40,450	59,34%	8,430
6,81	7,45	0,802	99,480	34,970	64,85%	8,045
6,81	7,56	0,900	99,480	20,250	79,64%	8,801
6,81	7,72	1,001	99,480	7,480	92,48%	9,194

Tabulka 7: Tabulka výsledků odstranění Zn^{2+} v jednosložkovém roztoku – popel Roštín

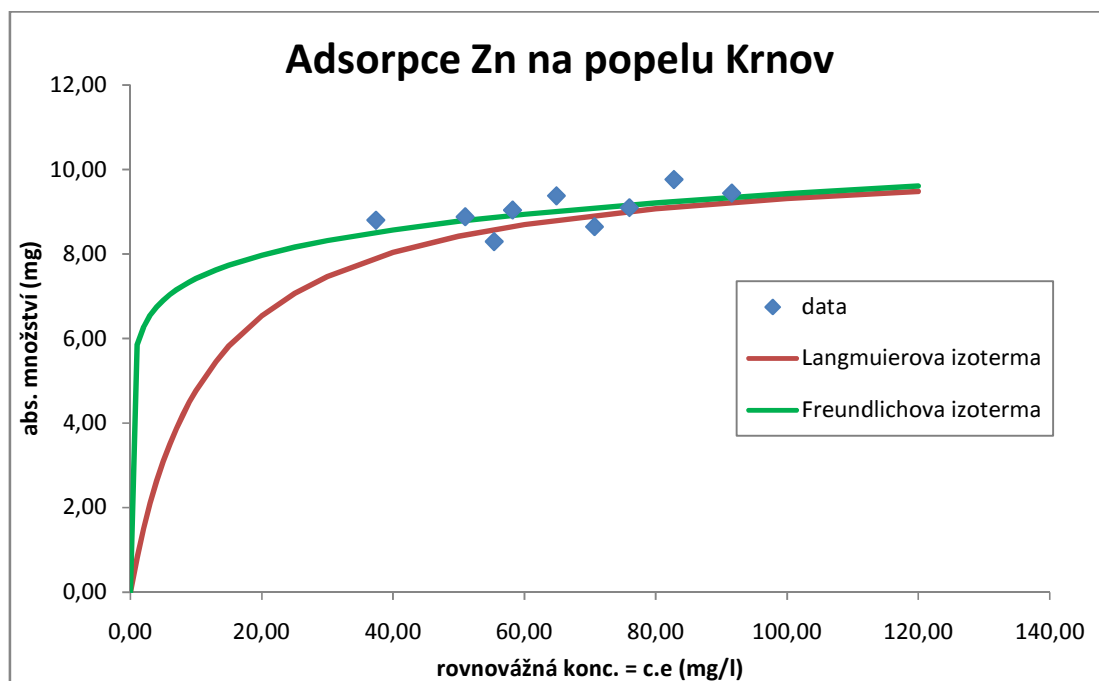


Obr. 10: Adsorpční izotermy pro sorpci z roztoku $ZnSO_4$ na popelu Roštín.

Maximální adsorbované množství činilo $(10,638 \pm 0,806)mg \cdot 0,1g^{-1}$.

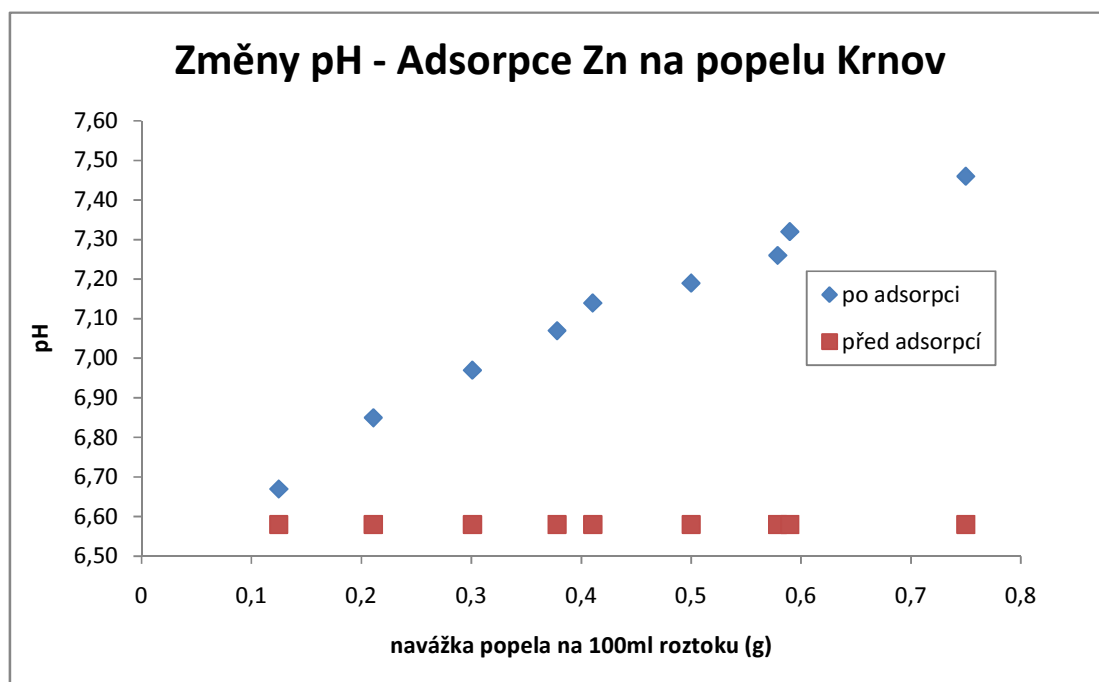


Obr. 11: Změny pH po přidání sorbentu do roztoku $ZnSO_4$



Obr. 12: Adsorpční izotermy pro sorpci z roztoku $ZnSO_4$ na popelu Krnov.

Maximální adsorbované množství činilo $(10,417 \pm 0,343)mg \cdot 0,1g^{-1}$.



Obr. 13: Změny pH po přidání sorbentu do roztoku $ZnSO_4$

Z uvedených výsledků vyplývá:

- Sorpci Zn^{2+} na obou typech popela lze popsat Langmuierovou a Freundlichovou izotermou. V obou případech experimentu lépe odpovídá Langmuierova izoterma (vyšší hodnota korelačního koeficientu – viz tabulka 5).
- U obou experimentů lze předpokládat, že sorpce směřovala k ustanovení rovnovážného stavu a mohlo být určeno maximální absorbovatelné množství a_m . Intervaly spolehlivosti pro oba experimenty jsou úzké, proto mohou poskytovat reálnou představu o maximálním absorbovatelném množství. Měření lze považovat za přesné.
- Obě hodnoty maximálního absorbovatelného množství odpovídají dávce 0,1 g popela do 100 ml roztoku. Hodnoty jsou si velmi blízké, proto lze konstatovat, že oba druhy popela sorbují Zn^{2+} ve stejné míře.
- Přídavek popela do roztoku bez výjimky zvyšoval pH, přičemž u popele Roštín dosahovalo nejvyšší naměřené pH 7,72 a u popele Krnov 7,42. V grafu mají hodnoty obdobný průběh, dá se proto prohlásit, že oba druhy popela jsou ve svém vlivu na pH roztoku rovnocenné.
- Zvýšení pH v roztoku znamená pokles koncentrace vodíkových iontů, z čehož se dá usuzovat na konkurenční sorpci iontů H^+ .
- Vzhledem k tomu, že ke srážení kovu může dojít až od pH okolo 8 – vzniká $Zn(OH)_2$ (viz diagram stability na obr. 2), lze předpokládat, že při experimentu nedocházelo ke snížení koncentrace kovu srážením v důsledku zvýšení pH. Úbytek koncentrace tedy souvisí se sorpcí.
- Při experimentu nebyla překročena hranice pH pro mobilizaci sorbovaného zinku zpět do roztoku. Koncentraci dosaženou po adsorpci lze tedy považovat za definitivní.

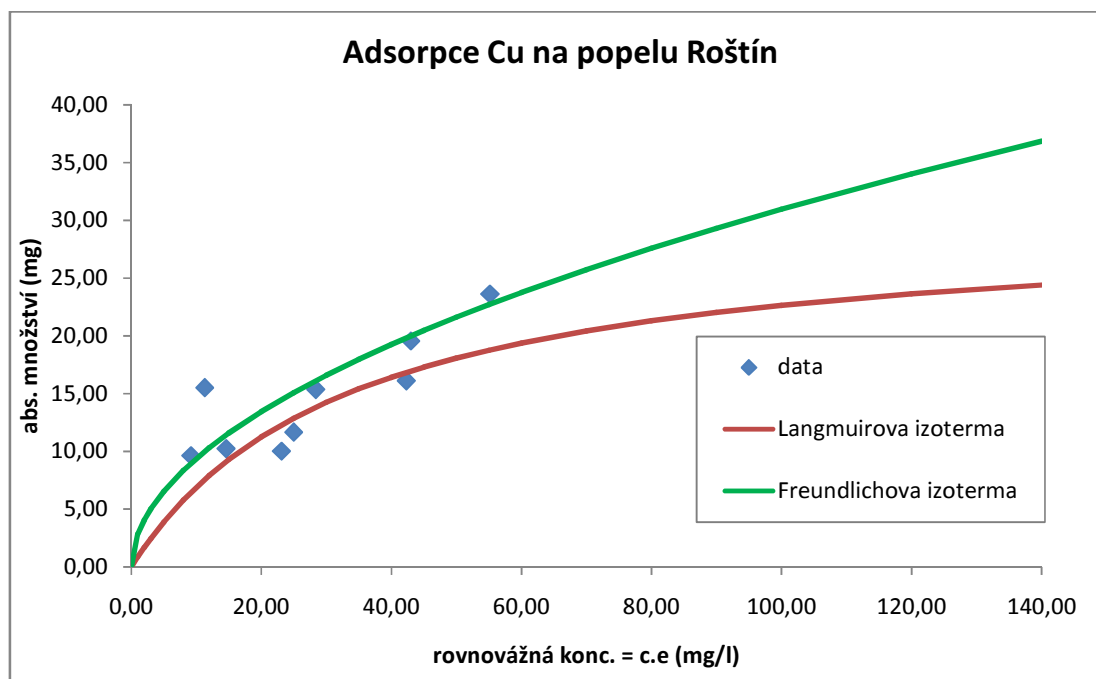
4.2. Sorpce Cu^{2+}

pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml	Koncentrace před adsorpci (mg/l)	Koncentrace po adsorpci c.e (mg/l)	Procentuální úbytek koncentrace	Odstraněné množství na 0,1g popela (mg/0,1g)
5,59	5,61	0,114	105,100	67,420	35,85%	33,053
5,59	5,68	0,201	105,100	60,110	42,81%	22,383
5,59	5,78	0,302	105,100	47,030	55,25%	19,241
5,59	5,86	0,401	105,100	37,890	63,95%	16,756
5,59	5,88	0,496	105,100	24,540	76,65%	16,242
5,59	6,01	0,591	105,100	19,940	81,03%	14,419
5,59	6,10	0,691	105,100	22,490	78,60%	11,962
5,59	6,19	0,803	105,100	16,010	84,77%	11,095
5,59	6,27	0,939	105,100	6,690	93,63%	10,476
5,59	6,35	1,036	105,100	5,620	94,65%	9,604

Tabulka 8: Tabulka výsledků odstranění Cu^{2+} v jednosložkovém roztoku – popel Krnov

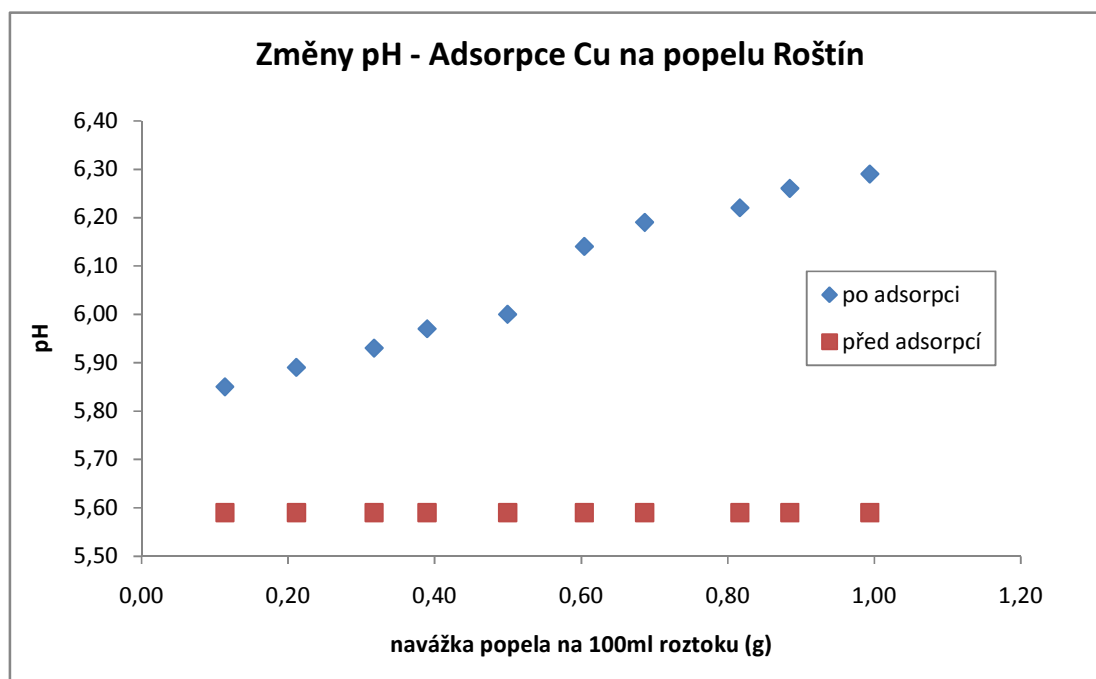
pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml	Koncentrace před adsorpci (mg/l)	Koncentrace po adsorpci c.e (mg/l)	Procentuální úbytek koncentrace	Odstraněné množství na 0,1g popela (mg/0,1g)
5,59	5,85	0,114	105,100	60,770	42,18%	38,954
5,59	5,89	0,211	105,100	55,170	47,51%	23,619
5,59	5,93	0,317	105,100	42,990	59,10%	19,568
5,59	5,97	0,390	105,100	42,310	59,74%	16,117
5,59	6,00	0,500	105,100	28,360	73,02%	15,360
5,59	6,14	0,604	105,100	11,300	89,25%	15,520
5,59	6,19	0,687	105,100	24,980	76,23%	11,669
5,59	6,22	0,817	105,100	23,090	78,03%	10,043
5,59	6,26	0,885	105,100	14,570	86,14%	10,234
5,59	6,29	0,994	105,100	9,180	91,27%	9,652

Tabulka 9: Tabulka výsledků odstranění Cu^{2+} v jednosložkovém roztoku – popel Roštín

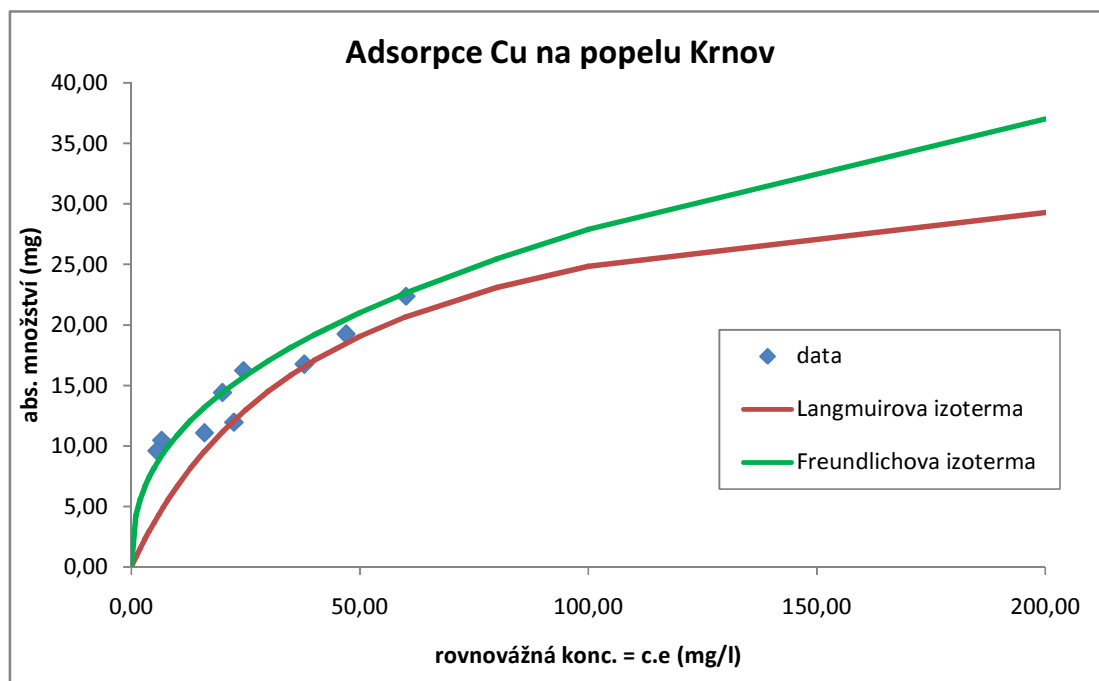


Obr. 14: Adsorpční izotermy pro sorpci z roztoku $CuSO_4$ na popelu Roštín.

Maximální adsorbované množství činilo $(14,642 \pm 3,673)mg \cdot 0,1g^{-1}$.

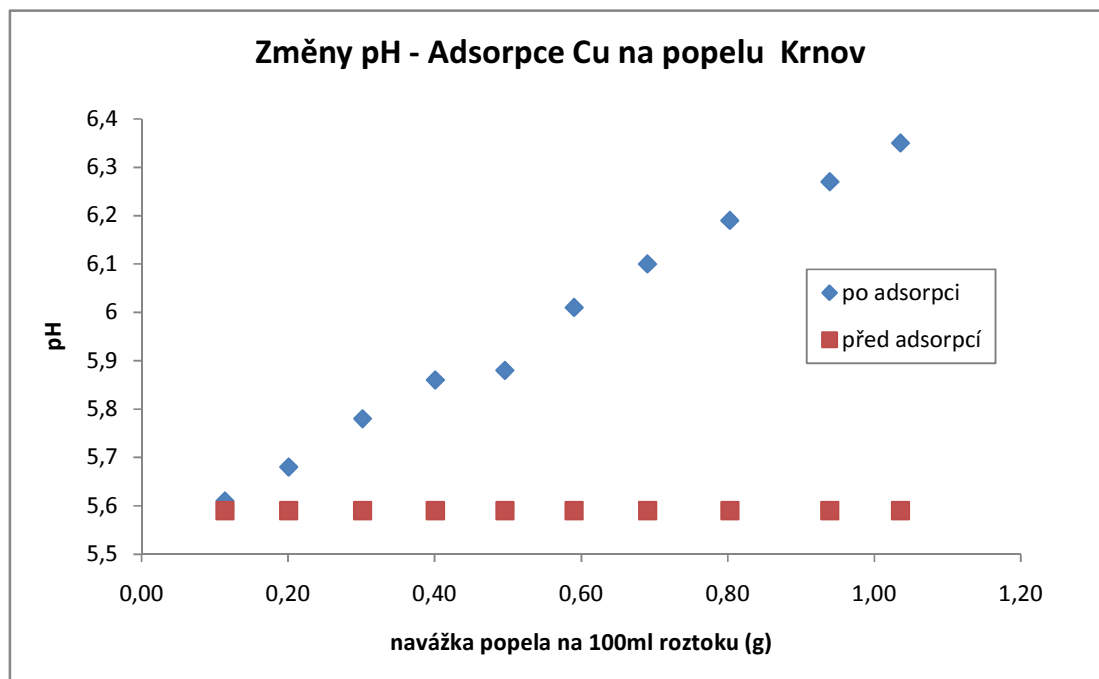


Obr. 15: Změny pH po přidání sorbentu do roztoku $CuSO_4$



Obr. 16: Adsorpční izotermy pro sorpci z roztoku CuSO_4 na popelu Krnov.

Maximální adsorbované množství činilo $(16,523 \pm 5,082) \text{ mg} \cdot 0,1 \text{ g}^{-1}$.



Obr. 17: Změny pH po přidání sorbentu do roztoku CuSO_4

Z výše uvedených výsledků vyplývá:

- Sorpci Cu^{2+} lze popsat Langmuierovou a Freundlichovou izotermou. Pro experimenty je dle korelačních koeficientů (viz tabulka 5) vhodnější Freundlichova izoterma.
- Opět lze předpokládat, že došlo k ustanovení adsorpční rovnováhy a byly určeny hodnoty a_m . Interval spolehlivosti je u obou experimentů širší, než v případě sorpce Zn^{2+} , ale přesto lze výsledky považovat za přesné.
- Hodnoty maximálního absorbovatelného množství jsou statisticky blízké, ale přesto je zřejmé, že popel Krnov má větší sorpční kapacitu zinečnatých kationtů.
- Experiment prokázal mnohonásobně větší sorpční schopnost obou popelů v případě Cu^{2+} v porovnání se Zn^{2+} , které lze vysvětlit možností tvorby komplexů na povrchu. Měď má k tvorbě komplexů značnou afinitu, např. dvě vedlejší hydroxyskupiny mohou vytvořit s dvojmocným iontem kovu komplexní sloučeninu s koordinačním číslem čtyři za současného uvolnění dvou iontů vodíku do roztoku (projeví se poklesem pH). Tento mechanismus současně vysvětluje, proč bylo při stejných dávkách popela v případě mědi naměřeno nižší pH, než u zinku.
- Adsorpci Cu^{2+} v komplexu podporuje i skutečnost, že datům lépe odpovídá Freundlichova izoterma, která je charakteristická pro vícevrstvou sorpci. Komplexní sloučeniny se mohou sorbovat právě ve více vrstvách.
- Přídavek popela měl vliv na zvyšování pH v roztoku. Nejvyšší naměřené pH bylo v případě popelu Roštín 6,29 a v případě popelu Krnov 6,35. Stejně jako u zinku lze tedy předpokládat, že dosažená koncentrace po adsorpci bude stabilní a kov se nebude uvolňovat ze sorbentu zpět do roztoku. Opět lze předpokládat konkurenční sorpci iontů H^+ .
- Na rozdíl od popelu Roštín nezvyšoval popel Krnov pH skokově už při první dávce. Závislost pH měla v obou případech lineární charakter.
- Vzhledem k nízkému pH adsorbovaných roztoků lze předpokládat, že nedošlo k odstranění kovu srážením. V modelovém roztoku je předpokládána nízká koncentrace CO_2 a tedy podle diagramu rozpustnosti Cu^{2+} (viz obr. 1) může docházet ke srážení mědi ve formě $Cu(OH)_2$ až od pH cca 6,7.

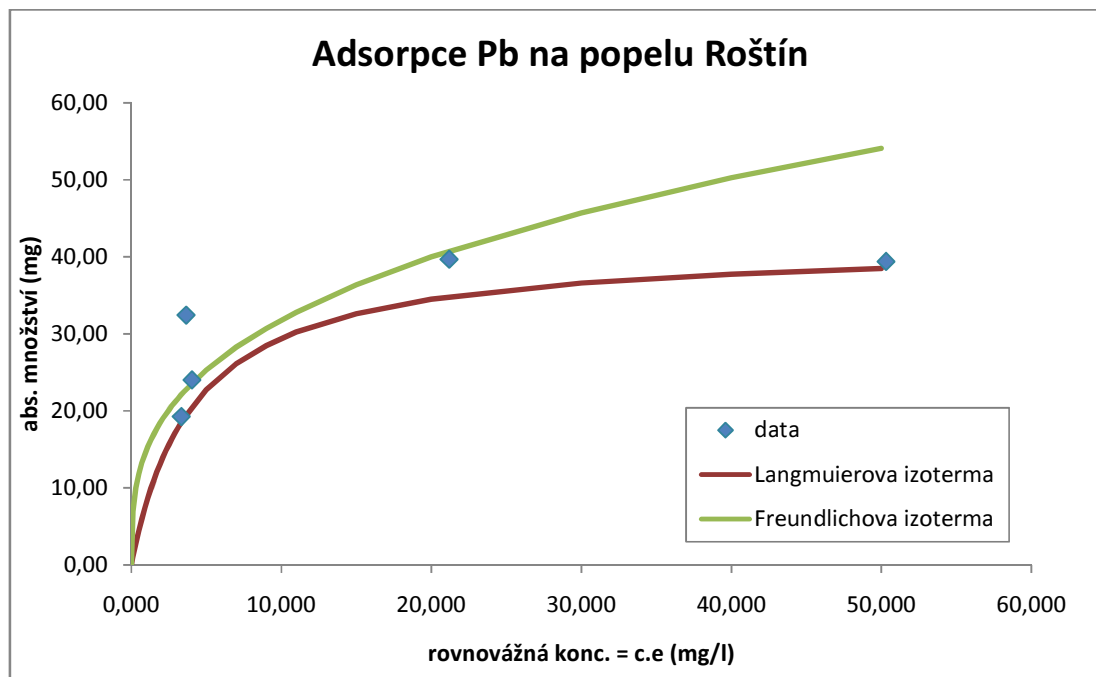
4.3. Sorpce Pb^{2+}

pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml	Koncentrace před adsorpci (mg/l)	Koncentrace po adsorpci c.e (mg/l)	Procentuální úbytek koncentrace	Odstraněné množství na 0,1g popela (mg/0,1g)
4,78	5,92	0,097	99,580	53,090	46,69%	48,027
4,78	6,29	0,195	99,580	23,220	76,68%	39,119
4,78	6,98	0,293	99,580	3,350	96,64%	32,821
4,78	7,89	0,396	99,580	0,270	99,73%	25,091
4,78	9,48	0,501	99,580	0,410	99,59%	19,802
4,78	9,78	0,592	99,580	0,260	99,74%	16,786
4,78	9,98	0,713	99,580	0,160	99,84%	13,944
4,78	9,94	0,808	99,580	0,090	99,91%	12,307
4,78	10,01	0,952	99,580	0,130	99,87%	10,445
4,78	10,09	1,024	99,580	0,200	99,80%	9,707

Tabulka 10: Tabulka výsledků odstranění Cu^{2+} v jednosložkovém roztoku – popel Krnov

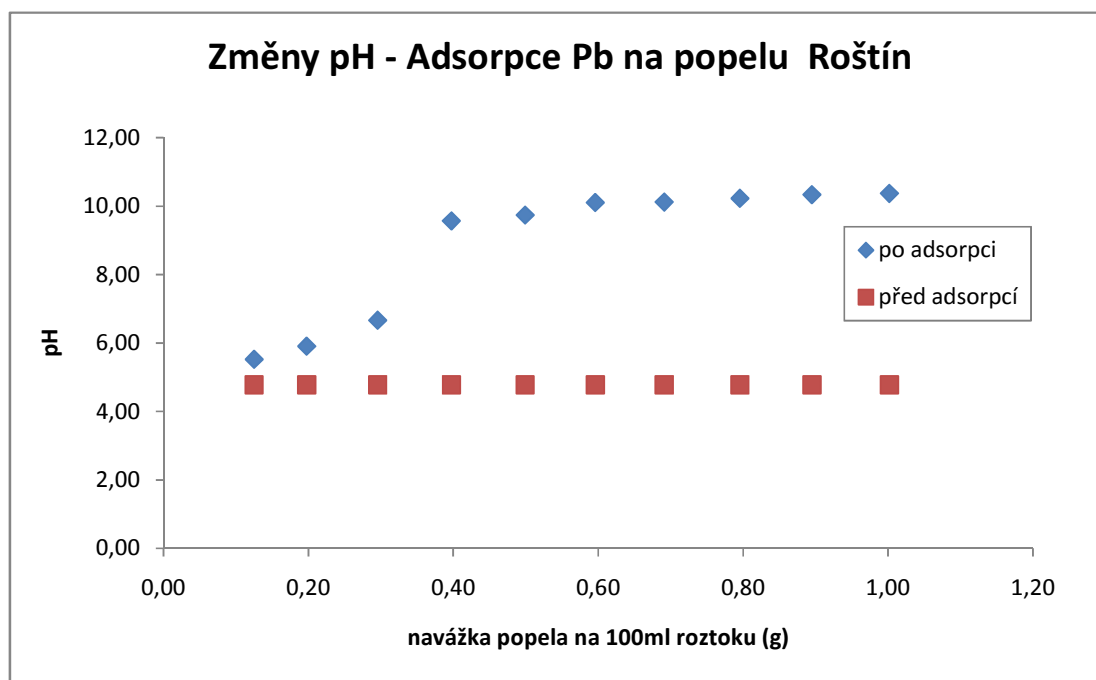
pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml	Koncentrace před adsorpci (mg/l)	Koncentrace po adsorpci c.e (mg/l)	Procentuální úbytek koncentrace	Odstraněné množství na 0,1g popela (mg/0,1g)
4,78	5,53	0,125	99,580	50,320	49,47%	39,408
4,78	5,91	0,198	99,580	21,190	78,72%	39,691
4,78	6,67	0,296	99,580	3,650	96,33%	32,453
4,78	9,57	0,397	99,580	4,040	95,94%	24,047
4,78	9,74	0,499	99,580	3,330	96,66%	19,285
4,78	10,11	0,596	99,580	11,870	88,08%	14,719
4,78	10,12	0,691	99,580	27,540	72,34%	10,425
4,78	10,23	0,796	99,580	29,740	70,13%	8,779
4,78	10,34	0,895	99,580	39,240	60,59%	6,743
4,78	10,37	1,002	99,580	50,390	49,40%	4,911

Tabulka 11: Tabulka výsledků odstranění Cu^{2+} v jednosložkovém roztoku – popel Roštín

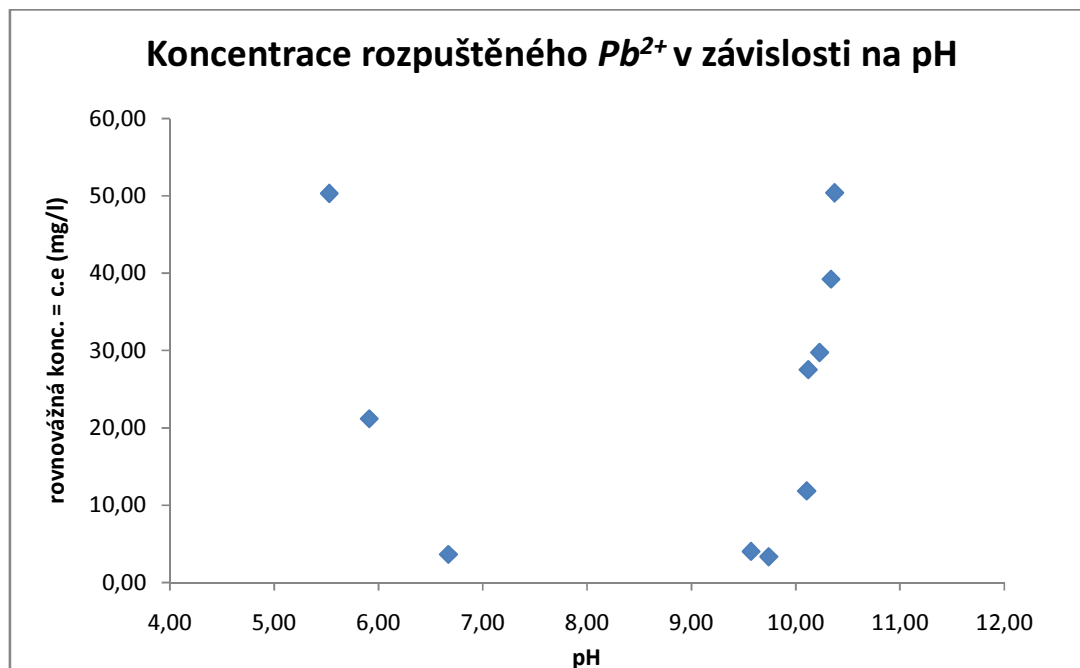


Obr. 18: Adsorpční izotermy pro sorpci z roztoku $Pb(NO_3)_2$ na popelu Roštín.

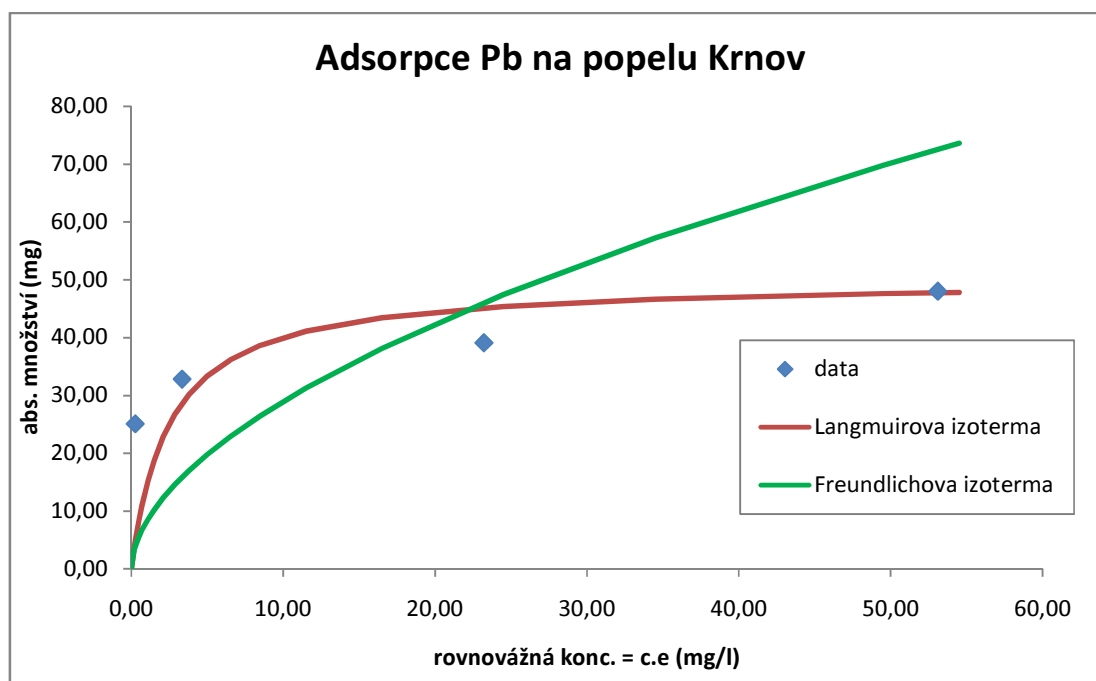
Maximální adsorbované množství činilo $(30,977 \pm 11,345) \text{ mg} \cdot 0,1 \text{ g}^{-1}$.



Obr. 19: Změny pH po přidání sorbentu do roztoku $Pb(NO_3)_2$

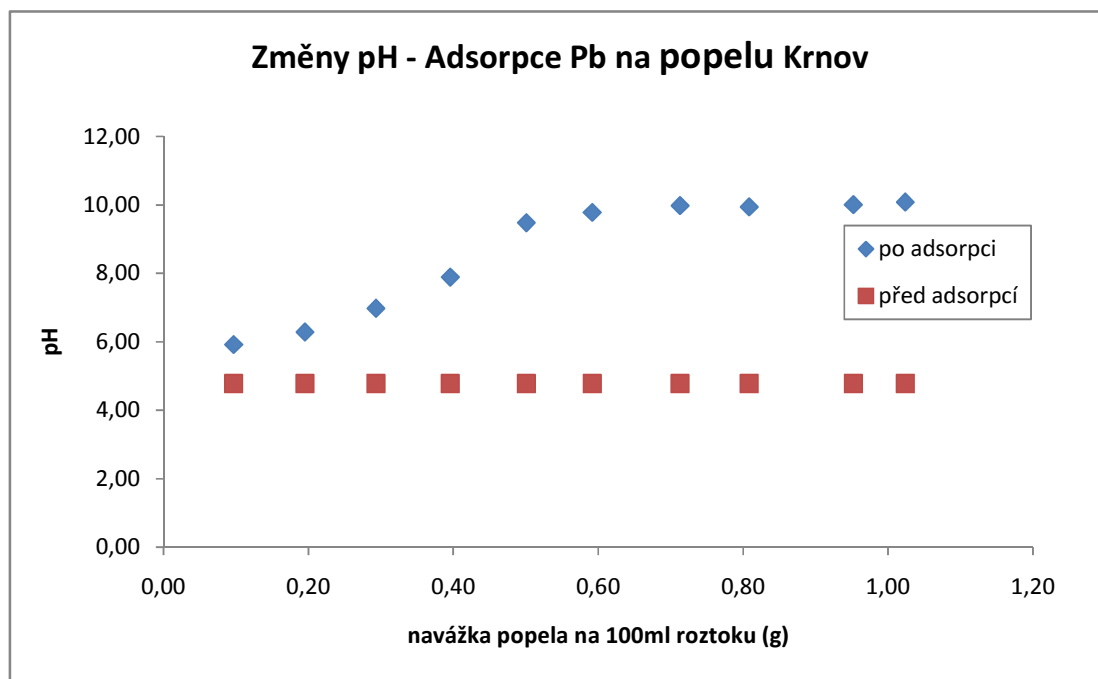


Obr. 20: Závislost rovnovážné koncentrace na pH v roztoku $Pb(NO_3)_2$ po adsorpci

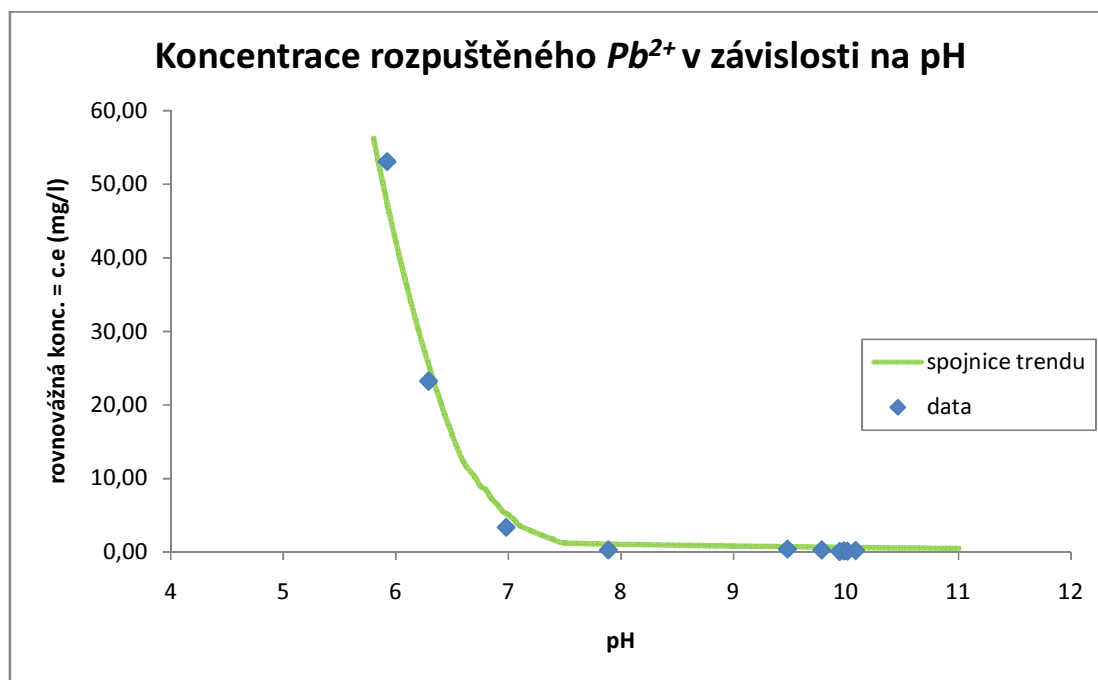


Obr. 21: Adsorpční izotermy pro sorpci z roztoku $Pb(NO_3)_2$ na popelu Krnov.

Maximální adsorbované množství činilo $(36,264 \pm 15,461) \text{ mg} \cdot 0,1 \text{ g}^{-1}$.



Obr. 22: Změny pH po přidání sorbentu do roztoku $Pb(NO_3)_2$



Obr. 23: Závislost rovnovážné koncentrace na pH v roztoku $Pb(NO_3)_2$ po adsorpci

Z uvedených výsledků vyplývá:

- Sorpci Pb^{2+} lze popsat Langmuierovou a Freundlichovou izotermou. V obou případech experimentu lépe odpovídá Langmuierova izoterma (vyšší hodnota korelačního koeficientu – viz tabulka 5).
- U obou experimentů lze předpokládat, že sorpce směřovala k ustanovení rovnovážného stavu a mohlo být určeno maximální absorbovatelné množství a_m . Intervaly spolehlivosti pro oba experimenty jsou úzké, proto mohou poskytovat reálnou představu o maximálním absorbovatelném množství. Měření lze považovat za přesné.
- Obě hodnoty maximálního absorbovatelného množství odpovídají dávce 0,1 g popela do 100ml roztoku. Hodnoty nemohou být považovány za blízké, lze říci, že popel Krnov je lepším sorbentem Pb^{2+} než popel Roštín.
- Přídavek obou popelů zvyšoval pH. U popela Roštín probíhalo zvyšování skokově, u popela Krnov pozvolněji. Nejvyšší dosažené pH bylo v případě popela Roštín 10,37 a v případě popela Krnov 10,09. Vzhledem k požadavku dávkování sorbentu tak, aby nebylo překročeno pH 9, byly data s pH překračujícím tuto hodnotu brána jako neplatná. V obr. 20 a 23 jsou ale pro ilustraci uvedeny.
- Maximální adsorbované množství bylo u obou experimentů poměrně vysoké, ale interval spolehlivosti těchto hodnot je nezanedbatelně široký. Toto je způsobeno zejména nízkým počtem dat (část z hodnot byla staticky odlehlá a velká část nevyhovovala limitu pH). U vzorku popela Roštín byl větší počet dat zachován, proto lze i přes statisticky významnou odchylku považovat maximální adsorbované množství za reálné. V případě popela Krnov je nutno výsledky považovat za zkreslené. Řešením by bylo experiment opakovat s rozšířením intervalu nejnižších dávek popela. Některé naměřené hodnoty byly rovněž pod mezí detekce spektrometru, a proto byly označeny jako neplatné.
- U pokusu s popelem Roštín v roztocích po adsorpci s pH nad 9 probíhala prokazatelná desorpce olovnatých kationtů zpět do roztoku, což je jasné patrné z obr. 20. U popela Krnov desorpce pravděpodobně neprobíhala, protože došlo k ustanovení rovnovážné koncentrace, která se dále nezvyšovala (viz obr. 23).
- Vzhledem k hodnotám pH je u obou experimentů nutno předpokládat úbytek koncentrace srážením kovu, což dále zkresluje výsledky adsorpce. Srážení se projevilo i vznikem zákalu v roztoku, který se po fixaci kyselinou dusičnou opět rozpustil. K eliminaci srážení by bylo možno použít např. sorpci s úpravou pH

kyselinou dusičnou, ale v takovém případě je nutno zvážit kompetici sorpce H^+ iontů, které by byly ve vyšší koncentraci.

4.4. Sorpce Pb^{2+} , Cu^{2+} a Zn^{2+} na popelu „Krb“

Popel Krb vykazoval při experimentech velmi vysokou alkalitu, proto lze usuzovat na vysoký obsah oxidů vápna v porovnání s Krnovem a Roštínem. Ve srovnávací řadě s 60% vápenným mlékem byly výsledky zvyšování pH podobné, v některých případech popel vápenné mléko dokonce překonával. I minimální dávky tohoto popela měly za následek překročení pH 9. Experimentálně byla dávka snížena až na hodnotu 0,05 g a výsledné pH roztoku po adsorpci bylo 7,79 v případě mědi, 6,64 v případě zinku a 10,89 v případě olova. Vzhledem k malému počtu výsledků nelze hodnoty považovat za reprodukovatelné. Přesto účinnost sorpce byla velmi vysoká (od dávky 0,1 g nad 99%) a zbytkové koncentrace kovů se obvykle pohybovaly pod mez detekce spektrometru.

Při všech experimentech s uvedeným popelem byl v roztoku pozorován vznik vloček – drobných agregátů nad sedlinou sorbentu. To mohlo být způsobeno nejen zvýšeným pH s agregací sražených částecek, ale také obsahem komplexotvorných látek v popelu (vzhledem k tomu, že se jednalo o materiál z přírodního otevřeného ohniště).



Obr. 24: Fotografie vloček při experimentu sorpce Zn na popelu Krb

Od širších experimentů bylo upuštěno z důvodu malé možnosti reálného použití tohoto druhu popela v praxi.

4.5. Sorpce směsného vzorku

Směsný vzorek byl připraven podle návodu v kapitole 3.3. Byla připravena sada roztoků o různých koncentracích od $100\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ do $0,1\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Jako doplněk bylo opět měřeno pH.

pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml	Koncentrace před adsorpcí (mg/l)	Koncentrace po adsorpci c.e (mg/l)	Procentuální odstranění	Odstraněné množství na 0,1g popela (mg/0,1g)
5,06	5,65	0,301	85,48	82,97	2,94%	0,833
5,24	5,91	0,290	74,49	63,72	14,46%	3,719
5,32	6,14	0,318	37,43	15,16	59,50%	7,003
5,52	6,92	0,372	9,253	1,194	87,10%	2,166
5,61	8,31	0,285	4,626	0,059	98,72%	1,601
5,74	9,13	0,300	2,929	0,357	87,81%	0,858
5,83	9,59	0,316	1,947	0,047	97,59%	0,601
5,89	9,72	0,288	0,694	0,038	94,52%	0,228
5,89	9,78	0,320	0,496	0,017	96,57%	0,150
5,90	9,81	0,299	0,137	0,010	92,70%	0,042

Tabulka 12: Tabulka výsledků odstranění Zn^{2+} ve směsném vzorku – popel Krnov

pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml	Koncentrace před adsorpcí (mg/l)	Koncentrace po adsorpci c.e (mg/l)	Procentuální odstranění	Odstraněné množství na 0,1g popela (mg/0,1g)
5,06	5,88	0,306	96,18	71,95	25,19%	7,913
5,24	6,15	0,378	44,07	29,11	33,95%	3,958
5,32	6,35	0,305	21,85	8,539	60,92%	4,364
5,52	8,36	0,441	9,315	0,050	99,46%	2,101
5,61	9,27	0,293	4,698	0,015	99,68%	1,596
5,74	9,92	0,411	2,718	0,104	96,19%	0,637
5,83	9,96	0,365	1,855	1,527	17,68%	0,090
5,89	10,06	0,335	0,986	0,548	44,42%	0,131
5,89	10,08	0,328	0,483	0,195	59,63%	0,088
5,90	10,11	0,303	0,110	0,024	78,18%	0,028

Tabulka 13: Tabulka výsledků odstranění Zn^{2+} ve směsném vzorku – popel Roštín

pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml	Koncentrace před adsorpcí (mg/l)	Koncentrace po adsorpci c.e (mg/l)	Procentuální odstranění	Odstraněné množství na 0,1g popela (mg/0,1g)
5,06	5,65	0,301	57,27	10,41	81,82%	15,304
5,24	5,91	0,290	52,97	10,38	80,40%	11,267
5,32	6,14	0,318	25,77	1,864	92,77%	7,838
5,52	6,92	0,372	13,09	1,326	89,87%	2,668
5,61	8,31	0,285	5,359	1,293	75,87%	1,386
5,74	9,13	0,300	3,215	0,796	75,24%	0,589
5,83	9,59	0,316	2,080	0,348	83,27%	0,474
5,89	9,72	0,288	1,097	0,075	93,16%	0,305
5,89	9,78	0,320	0,552	0,048	91,30%	0,154
5,90	9,81	0,299	0,141	0,039	72,34%	0,034

Tabulka 14: Tabulka výsledků odstranění Cu^{2+} ve směsném vzorku – popel Krnov

pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml	Koncentrace před adsorpcí (mg/l)	Koncentrace po adsorpci c.e (mg/l)	Procentuální odstranění	Odstraněné množství na 0,1g popela (mg/0,1g)
5,06	5,88	0,306	177,2	94,55	46,64%	27,42
5,24	6,15	0,378	82,50	32,05	61,15%	17,42
5,32	6,35	0,305	43,26	2,950	93,18%	12,67
5,52	8,36	0,441	10,26	0,065	99,37%	2,741
5,61	9,27	0,293	5,420	0,029	99,46%	1,890
5,74	9,92	0,411	3,360	0,104	96,90%	1,087
5,83	9,96	0,365	2,180	0,068	96,88%	0,668
5,89	10,06	0,335	0,126	0,054	57,14%	0,025
5,89	10,08	0,328	0,562	0,037	93,42%	0,164
5,90	10,11	0,303	0,120	0,046	61,67%	0,025

Tabulka 15: Tabulka výsledků odstranění Cu^{2+} ve směsném vzorku – popel Roštín

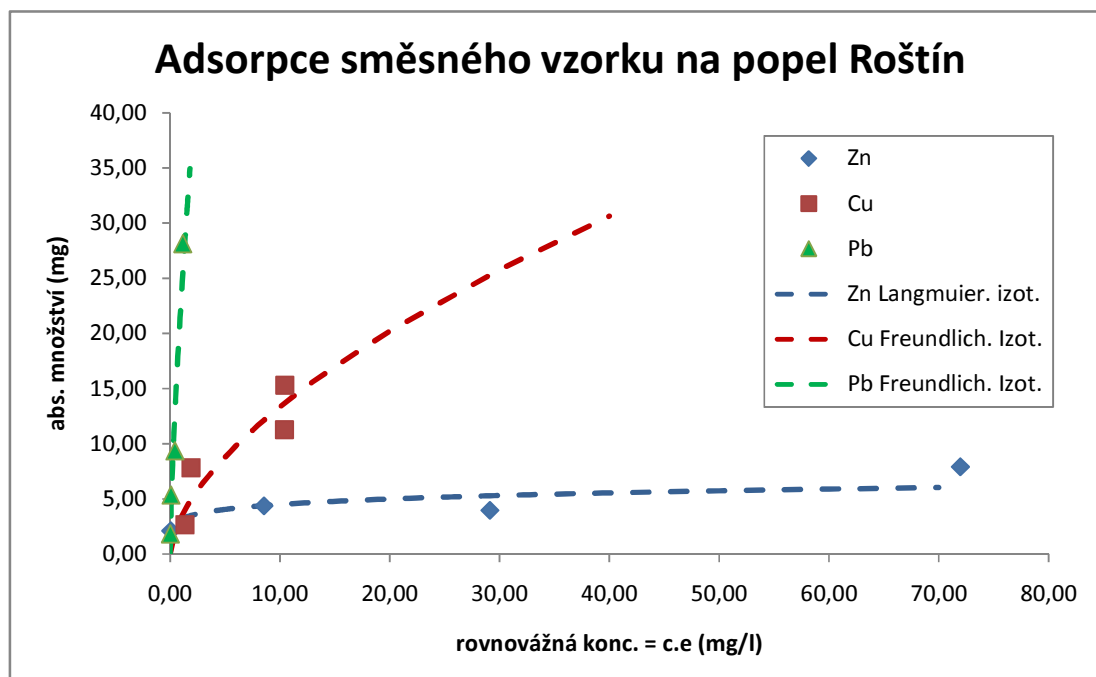
pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml	Koncentrace před adsorpcí (mg/l)	Koncentrace po adsorpci c.e (mg/l)	Procentuální odstranění	Odstraněné množství na 0,1g popela (mg/0,1g)
5,06	5,65	0,301	100,94	1,042	98,97%	33,14
5,24	5,91	0,290	57,20	0,573	99,00%	19,55
5,32	6,14	0,318	26,46	0,148	99,44%	8,274
5,52	6,92	0,372	6,559	0,325	95,04%	1,676
5,61	8,31	0,285	2,878	0,004	99,86%	1,008
5,74	9,13	0,300	1,738	0,019	98,91%	0,574
5,83	9,59	0,316	1,069	0,004	99,61%	0,337
5,89	9,72	0,288	0,648	0,013	98,04%	0,220
5,89	9,78	0,320	0,283	0,017	94,10%	0,083
5,90	9,81	0,299	0,073	0,012	83,58%	0,020

Tabulka 16: Tabulka výsledků odstranění Pb^{2+} ve směsném vzorku – popel Krnov

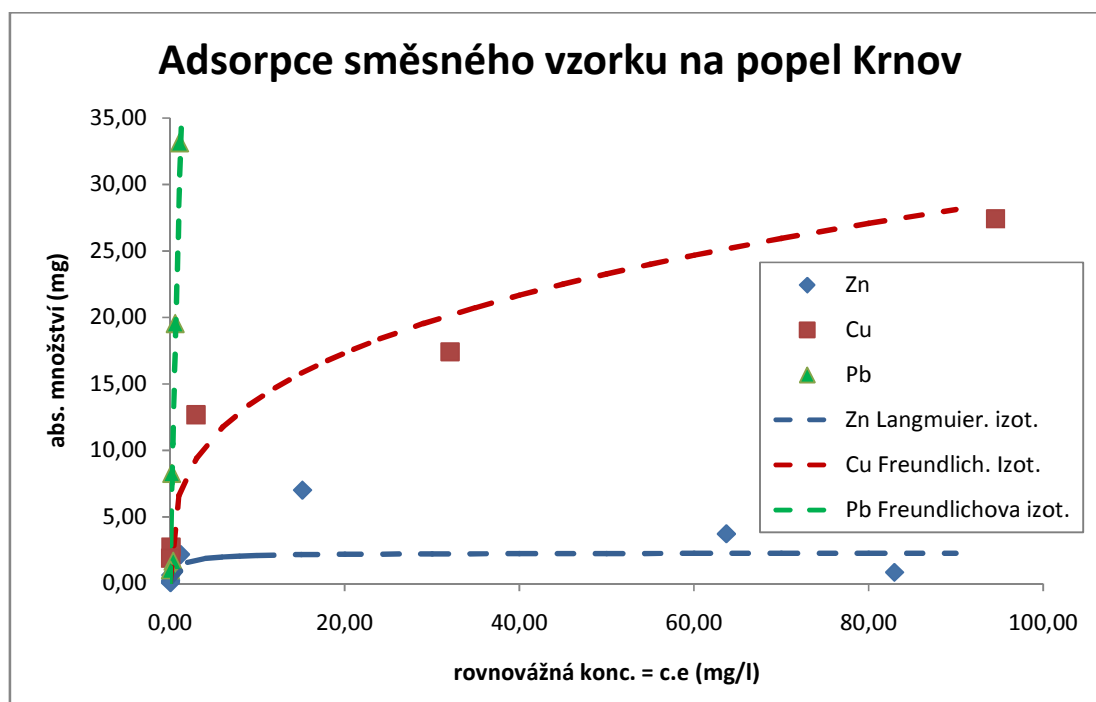
pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml	Koncentrace před adsorpcí (mg/l)	Koncentrace po adsorpci c.e (mg/l)	Procentuální odstranění	Odstraněné množství na 0,1g popela (mg/0,1g)
5,06	5,88	0,306	87,38	1,146	98,69%	28,16
5,24	6,15	0,378	35,84	0,429	98,80%	9,368
5,32	6,35	0,305	16,41	0,068	99,59%	5,359
5,52	8,36	0,441	8,105	0,018	99,78%	1,834
5,61	9,27	0,293	2,382	0,019	99,22%	0,806
5,74	9,92	0,411	1,535	0,521	66,05%	0,247
5,83	9,96	0,365	0,825	0,458	44,44%	0,100
5,89	10,06	0,335	0,554	0,185	66,58%	0,110
5,89	10,08	0,328	0,280	0,081	71,04%	0,061
5,90	10,11	0,303	0,098	0,042	57,51%	0,019

Tabulka 17: Tabulka výsledků odstranění Pb^{2+} ve směsném vzorku – popel Roštín

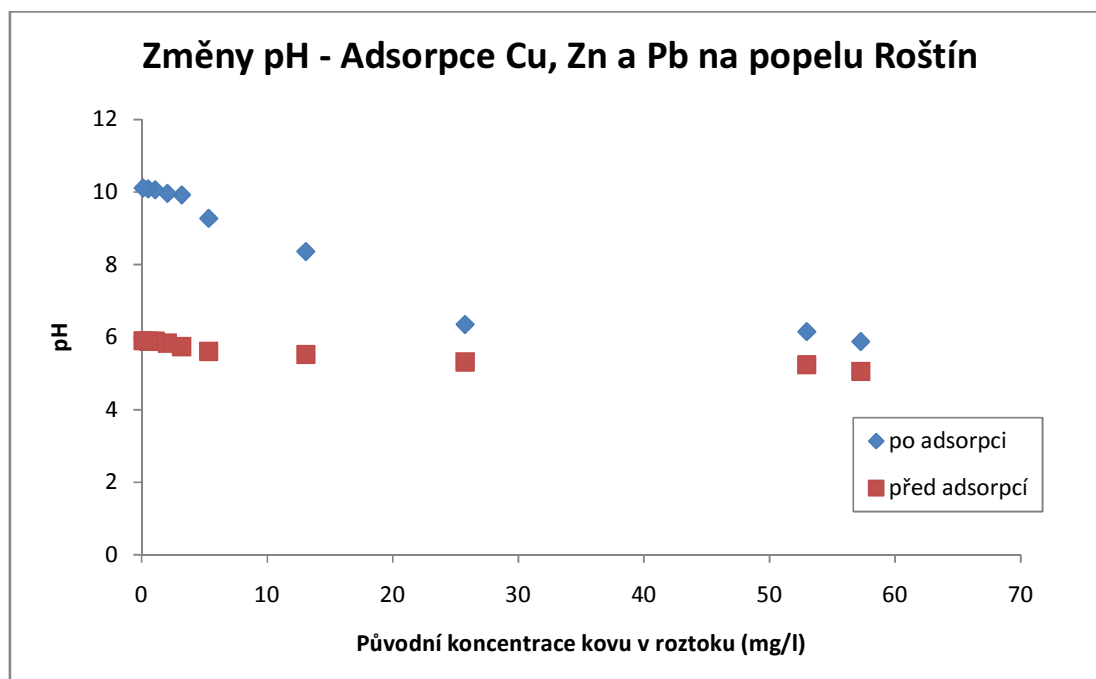
Podrobná tabulka naměřených dat je rovněž uvedena v příloze 4 a 5.



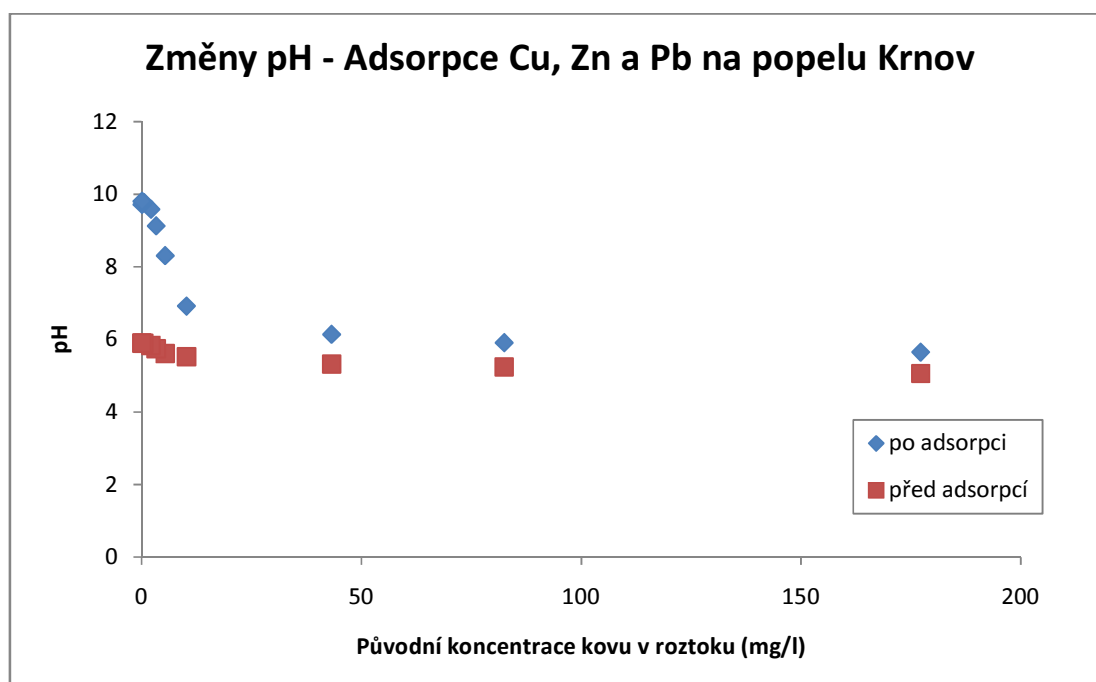
Obr. 25: Spojený graf sorpce Zn^{2+} , Cu^{2+} a Pb^{2+} na popelu Roštín



Obr. 26: Spojený graf sorpce Zn^{2+} , Cu^{2+} a Pb^{2+} na popelu Krnov



Obr. 27: Změny pH po přidání sorbentu do směsného roztoku $ZnSO_4$, $CuSO_4$ a $Pb(NO_3)_2$



Obr. 28: Změny pH po přidání sorbentu do směsného roztoku $ZnSO_4$, $CuSO_4$ a $Pb(NO_3)_2$

Z uvedených výsledků vyplývá:

- Sorpci kovů ve směsném roztoku lze popsat sorpčními izotermami. Zatímco pro zinek vyhovuje nejlépe Langmuierova izoterma, pro měď a olovo je vhodnější Freundlichova izoterma.
- Přídavek popela do roztoku opět zvyšoval pH. Nárůst byl výraznější při roztocích s nižší koncentrací kovů.
- Míra odstranění je u jednotlivých popelů podobná, lze konstatovat, že oba popely jsou do jisté míry v odstraňování rovnocenné.
- Z uvedených kovů nejlepších výsledků sorpce dosahovalo u obou popelů olovo, naopak zinek vykazoval po adsorpci nejvyšší koncentrace. Domnívám se, že přednostní sorpce olova se dá vysvětlit tím, že olovo má vyšší elektrodový potenciál než zinek ($E^0_{Zn} = -0,7618V$, $E^0_{Pb} = -0,13V$), proto je možné předpokládat, že při jejich kompetici na aktivních místech, může již adsorbovaný zinek olovo díky svým oxidačně redukčním vlastnostem vytěsnit. Vytěsněný kov je v redukované formě a projeví se jako zákal v roztoku. Zákal, který byl ve všech směsných roztocích pozorován, se po fixaci kyselinou dusičnou rozpustil zpět do roztoku.
- Uvedený redukční mechanismus je známý jako Beketovova řada kovů [32]. Pokud srovnáme redukční potenciály jednotlivých kovů, mělo docházet k přednostní sorpci v pořadí: $Cu > Pb > Zn$. Vzhledem k tomu, že u mědi je předpokládána sorpce ve formě komplexu, je možnost vytěsňování menší.
- Na rozdíl od jednosložkových roztoků dávka popela byla při experimentu konstantní, proto bylo možno pozorovat, že k výraznějšímu zvyšování pH docházelo zejm. při nižších koncentracích. Toto bylo pravděpodobně způsobeno tím, že s vyšší koncentrací všech kovů v roztoku klesala konkurenceschopnost sorpce H^+ na sorbent (pořadí dle Beketovy řady kovů: $Cu > H > Pb > Zn$).
- Na rozdíl od samostatné sorpce Pb nedocházelo ve směsném vzorku ke zpětnému uvolňování již adsorbovaného Pb zpět do roztoku.
- Celkově lze oba popely prohlásit za velmi dobré sorbenty všech uvedených kovů. ve všech případech došlo k razantnímu snížení původní koncentrace, mnohdy až pod mez detekce AAS.

4.6. Souhrn výsledků

Sorbovaný prvek	Modelový roztok	Typ popela	$a_m(mg \cdot 0,1g^{-1})$
Zn^{2+}	Jednosložkový	Roštín	$(10,638 \pm 0,806)$
Zn^{2+}	Jednosložkový	Krnov	$(10,417 \pm 0,343)$
Zn^{2+}	Směsný	Roštín	$(8,197 \pm 3,865)$
Zn^{2+}	Směsný	Krnov	$(1,287 \pm 0,425)$
Cu^{2+}	Jednosložkový	Roštín	$(30,303 \pm 3,673)$
Cu^{2+}	Jednosložkový	Krnov	$(35,714 \pm 5,082)$
Cu^{2+}	Směsný	Roštín	$(20,833 \pm 4,021)$
Cu^{2+}	Směsný	Krnov	$(27,778 \pm 8,140)$
Pb^{2+}	Jednosložkový	Roštín	$(41,667 \pm 11,345)$
Pb^{2+}	Jednosložkový	Krnov	Nelze určit ⁴
Pb^{2+}	Směsný	Roštín	Nelze určit ⁴
Pb^{2+}	Směsný	Krnov	Nelze určit ⁴

Tabulka 18: Souhrn maximálního adsorbovaného množství pro jednotlivé experimenty.

Následující tabulka shrnuje schopnost obou popelů odstraňovat kov z modelového roztoku. Na rozdíl od tab. 18 je zde uvedeno maximální množství odstraněného kovu – včetně srážení zvýšeným pH. V porovnání s tab. 18 jsou v tab. 19 hodnoty někdy vyšší (to je způsobeno právě zahrnutím výsledků s pH nad 9, kdy prokazatelně docházelo ke srážení kovů).

Podrobné výsledky jsou uvedeny v přílohách 1 – 5.

⁴ Hodnota není uvedena, protože a_m je vypočtena z konstanty Langmuierovy izotermy a uvedenému měření lépe odpovídá Freundlichova izoterma, která maximální adsorbované množství neudává.

Sorbovaný prvek	Modelový roztok	Typ popela	Maximální odstraněné množství kovu na 0,1g popela ($mg \cdot 0,1g^{-1}$)
Zn^{2+}	Jednosložkový	Roštín	$(10,943 \pm 0,869)$
Zn^{2+}	Jednosložkový	Krnov	$(9,763 \pm 0,421)$
Zn^{2+}	Směsný	Roštín	$(7,913 \pm 2,470)$
Zn^{2+}	Směsný	Krnov	$(7,003 \pm 2,059)$
Cu^{2+}	Jednosložkový	Roštín	$(38,954 \pm 8,453)$
Cu^{2+}	Jednosložkový	Krnov	$(33,053 \pm 6,739)$
Cu^{2+}	Směsný	Roštín	$(27,422 \pm 9,042)$
Cu^{2+}	Směsný	Krnov	$(15,304 \pm 5,217)$
Pb^{2+}	Jednosložkový	Roštín	$(39,691 \pm 12,590)$
Pb^{2+}	Jednosložkový	Krnov	$(48,027 \pm 12,514)$
Pb^{2+}	Směsný	Roštín	$(28,163 \pm 8,375)$
Pb^{2+}	Směsný	Krnov	$(33,145 \pm 10,642)$

Tabulka 19: Souhrn výsledků účinnosti odstranění jednotlivých kovů z modelových roztoků.

5. Závěr

Účelem diplomové práce bylo prokázat možnost odstranění Zn^{2+} , Cu^{2+} a Pb^{2+} z modelových vod použitím popela ze spalování biomasy jako sorbentu. Jako sorbenty byly vybrány 2 vzorky popelů ze spaloven biomasy Roštín a Krnov. Oba popely pocházely ze spodní frakce, tedy z roštů spalovací komory.

Při experimentech byly připraveny modelové roztoky obsahující jednu složku kovu a směsné modelové roztoky s rovnocenným zastoupením všech tří kovů. Koncentrace kovu v pracovních i adsorbovaných roztocích byly měřeny pomocí atomové absorpční spektrometrie a výslednými daty byly proloženy izotermy.

V případě zinku probíhala sorpce dobře, maximální adsorbované množství se pohybovalo okolo deseti mg kationtu kovu na $0,1g$ sorbentu. Celkové odstranění zinku z modelového roztoku bylo větší v případě popela Roštín, kdy nejnižší naměřená koncentrace po vyčištění klesla na $7,48mg \cdot l^{-1}$ z původních $99,48 mg \cdot l^{-1}$.

V případě mědi probíhala sorpce obdobně jako u zinku, sorpční kapacita pro Cu^{2+} však byla větší, což bylo vysvětleno tvorbou komplexů za současného uvolňování H^+ do roztoku. Maximální adsorbované množství bylo více než $30mg \cdot 0,1g^{-1}$, celkový úbytek koncentrace kovu v roztoku byl v případě popela Roštín 94,6% a v případě popela Krnov 91,2%. Oba popely lze označit jako sorbenty Cu^{2+} .

V případě olova docházelo k prudkému zvýšení pH nad hodnotu 9. Sorpce nemohla být jednoznačně prokázána, protože při zvýšeném pH mohl úbytek koncentrace znamenat vysrážení. Proto lze hovořit pouze o kombinovaném odstranění kovu z roztoku. I v tomto případě však oba popely vykazovaly dobré výsledky – v případě popela Krnov došlo k odstranění olova až pod mez detekce AAS. V případě popela Roštín nejprve došlo ke snížení koncentrace z původních $99,58 mg \cdot l^{-1}$ na $3,33 mg \cdot l^{-1}$, ale poté došlo vlivem zvýšeného pH ke zpětnému uvolnění kovu do roztoku (při pH 10,37 byla naměřena koncentrace $50,39 mg \cdot l^{-1}$).

Přídavek sorbentu při všech experimentech vyvolával zvýšení pH, což znamenalo úbytek koncentrace H^+ iontů a mohlo docházet k jejich kompetici s kationty kovu na aktivních místech. Sorbenty byly při všech experimentech dávkovány s cílem nepřekročit hranici pH, za kterou by docházelo k hydrolyze iontů (a vzniku hydroxidů), tzn. pro Zn^{2+} pH 8, pro Cu^{2+} pH 6,7 a pro Pb^{2+} pH 9.

Metoda odstraňování kovů sorpcí může najít uplatnění např. při čištění vod z galvanického pokovování, nebo může sorbent vytvořit ochrannou sorpční vrstvu proti

průsakům zatížených skládek (např. kalů). Hlavní potenciál sorbentu spočívá v tom, že doposud nemá příliš široké uplatnění a často je skládkován (pouze v zemědělství se popel mísí s hnojivem pro snížení obsahu nutričních P a N, popř. ve stavebnictví jako přídavek např. do cementu). Jako surovina je ekonomicky i kvantitativně dostupný a vzhledem k rozšiřujícímu se trendu výroby energie spalováním biomasy je každá nová možnost jeho využití zajímavá.

Úkoly vytyčené pro další práci:

- Studium sorpční kinetiky – závislost sorpce na čase
- Studium závislosti adsorpční kapacity popela na pH a teplotě
- Studium možnosti úprav sorbentu s cílem zvýšit sorpční kapacitu
- Studium vyluhovatelnosti sorbovaných kovů z popela (v závislosti zejm. na pH)

6. Literatura

- [1] PITTER, P. *Hydrochemie*. 2. vyd., Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1990. 568 s. ISBN 80-03-00525-6.
- [2] GREENWOOS N. N., EARNSHAW A., *Chemie prvků – svazek 1*, 1. vyd., Praha: Informatorium, 1993. 793 s. ISBN 80-85427-38-9.
- [3] BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M., *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. vyd. Praha : VŠCHT Praha, 2005. ISBN 80-7080-579-0
- [4] PAVLIŠ M., *Toxické kovy* [online]. [cit. 2011-07-04] Dostupný na WWW: <http://ekologie.upol.cz/ku/etxo/toxikologie_kovu.pdf>
- [5] NOVÁK, J. P. et al. *Fyzikální chemie II*. 1. vydání, Praha: VŠCHT, 2001. 316 s. ISBN 80-7080-436-11.
- [6] KLIKORKA, J., HÁJEK, B., VOTINSKÝ, J., *Obecná a anorganická chemie*. 2. vyd., Praha: SNTL, 1989.
- [7] DOČEKAL, B. et al. *Základy atomové absorpční spektrometrie*. Český Těšín: 2 THETA, 1997. 144 s.
- [8] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE, *Toxicological profile of lead* [online]. Atlanta, Georgia: [cit. 2011-07-04] Dostupné na WWW: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf> >
- [9] KAFKA Z., PUNČOCHÁŘOVÁ J. *Využití procesu solidifikace/stabilizace při zneškodňování nebezpečných složek v průmyslových odpadech* [online]. Praha: VŠCHT, [cit. 2011-07-04]. Dostupný na WWW: <http://www.umad.de/infos/iuappa/pdf/B_17.pdf>
- [10] *Pre-treatment of Industrial Wastewater Polluted with Lead Using Adsorbents and Ultrafiltration or Microfiltration Membranes*, časopis Water Environment Research, Volume 83, Number 4, April 2011 , pp. 298-312(15), [online]. [cit. 2011-07-04] Dostupné na WWW: <<http://www.ingentaconnect.com/content/wef/wer/2011/00000083/00000004/art00002>>
- [11] MALAIRAJAN SINGANAN et al., *Removal of lead ions from industrial waste water by using biomaterials*, [online]. [cit. 2011-07-04] Dostupné na WWW: <<http://www.ajol.info/index.php/bcse/article/viewFile/21134/18888>>

- [12] ASLAM M., et al., *Removal of copper from industrial effluent by adsorption with economical viable material*, časopis Electron. J. Environ. Agric. Food Chem. ISSN 1579-4377, Volume, 3 (2), 2004. Pp. 658-664, [online]. [cit. 2011-07-04] Dostupné z WWW: <[http://www.rwaterguy.com/removal_of_zinc_from_wastewater.htm](http://ejeafche.uvigo.es/component/option,com_docman/task,doc_view/gid,33/Itemid,33./></p><p>[13] STRANDBERG J., <i>Removal of Zinc from Wastewater</i> [online]. [cit. 2011-08-04] Dostupné z WWW: <
- [14] AYRES D. M., ALLEN D., GIETKA P., *Removing Heavy Metals from Wastewater*, University of Maryland, August 1994, [online]. [cit. 2011-08-04] Dostupné z WWW: <http://www.mtech.umd.edu/ummap/documents/pmg_metal_precip_man1.pdf>
- [15] STRANDBERG J., *Copper Treatment* [online]. [cit. 2011-08-04] Dostupné z WWW: <<http://www.westgeneral.com/outofthebox/masterframeset.html>>
- [16] NARODOSLAWSKY M., OBERNBERGER I., *From waste to raw material – the route from biomass to wood ash for cadmium and other heavy metals*, časopis Journal of Hazardous Materials, Volume 50 (1996), pp. 157 – 168
- [17] VOLÁKOVÁ P., *Biomasový popel – prvkové složení a možnosti jeho využití*. Časopis Biom.cz [online]. 2010-04-14 [cit. 2011-04-08]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasovy-popel-prvkove-slozeni-a-moznosti-jeho-vyuziti>>. ISSN: 1801-2655.
- [18] VÁŇA, J.: *Biomasa pro energii a technické využití*. Biom.cz [online]. 2003-03-25 [cit. 2011-04-08]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-pro-energii-a-technicke-vyuziti>>. ISSN: 1801-2655.
- [19] MOTLÍK, J., VÁŇA, J.: *Biomasa pro energii (2) Technologie*. Biom.cz [online]. 2002-02-06 [cit. 2011-04-08]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-pro-energii-2-technologie>>. ISSN: 1801-2655.
- [20] MOTLÍK, J., VÁŇA, J.: *Biomasa pro energii (1) Zdroje*. Biom.cz [online]. 2002-02-01 [cit. 2011-04-08]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-pro-energii-1-zdroje>>. ISSN: 1801-2655.
- [21] Obrázek: *Jak funguje kotel VESKO-B* [online]. [cit. 2011-04-08]. Dostupné z WWW: <<http://www.tts.cz/kotle-na-biomasu/kotel-vesko-b.php#video>>

- [22] PETŘÍKOVÁ V., Využití sorpčních vlastností popele k omezení transferu těžkých kovů, [online]. [cit. 2011-04-08]. Dostupné z WWW: <<http://stary.biom.cz/sborniky/sb95vana/petrikova.html>>
- [23] GRELOVÁ Z., *Sorpce arzenu na fylosilikátech*, diplomová práce, VŠB – TUO, Ostrava 2009
- [24] BARTOVSKÁ, L.; ŠIŠKOVÁ, M. *Co je co v povrchové a koloidní chemii: výkladový slovník* [online]. Praha : VŠCHT, 2005. [cit. 2011-08-04]. Dostupný na WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/>.
- [25] MACHARA F., *Bioenergetické centrum Roštín*, [online]. [cit. 2011-13-04]. Dostupný na WWW: <http://www.rostin.cz/index.php?option=com_content&task=view&id=13&Itemid=30>
- [26] OLIVEIRA, F.D., et al., Copper, nickel and zinc removal by peanut hulls: Batch and column studies in mono, tri-component systems and with real, *Global NEST Journal*, 2010, vol. 12, no 2, pp 206-214
- [27] KARABULUT, S., et al., *Batch removal of copper(II) and zinc(II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals*. Separation and purification technology. 2000, vol. 18, no. 3, pp. 177–184.
- [28] PEHLIVAN, E., GODE, F., *Batch sorption of divalent metal ions onto brown coal*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2006, vol. 28, no. 16, pp. 1493–1508.
- [29] ARPA, C., et al., *Cation exchange properties of low rank Turkish coals: removal of Hg, Cd and Pb from waste water*. Fuel processing technology. 2000, vol. 68, no. 2, pp. 111 – 120.
- [30] KOMÍNKOVÁ J., MESTEK O., *Atomová absorpční spektrometrie*, Návodů pro laboratorní cvičení z analytické chemie II, VŠCHT Praha, 1997, [online]. [cit. 2011-13-04]. Dostupný na WWW: <<http://www.vscht.cz/anl/lach2/AAS.pdf>>
- [31] BHATTACHARYYA G. K., GUPTA S. S., *Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics*, Desalination, Volume 272, Issues 1-3, 3 May 2011, pp 66-75, [online]. [cit. 2011-14-04]. Dostupný na WWW: <http://80.www.sciencedirect.com/dialog.cvut.cz/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6TFX-522YC3V-5-

B&_cdi=5238&_user=822117&_pii=S001191641100004X&_origin=search&_zone
=rslt_list_item&_coverDate=05%2F03%2F2011&_sk=997279998&wchp=dGLbVzb
-zSkzS&md5=82dbc6f32027dd9cc182cf5c0f75f2a0&ie=/sdarticle.pdf>

- [32] *Beketovova řada kovů*, [online]. [cit. 2011-14-04]. Dostupný na WWW:
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Beketovova_%C5%99ada_kov%C5%AF>

7. Seznam zkratk

AAS	atomová absorpční spektrometrie
EDTA	kyselina ethylendiamintetraoctová
Ev. Č.	evidenční číslo

8. Seznam obrázků

Obr. 1: Diagram rozpustnosti systému $CuII$	6
Obr. 2: Diagram stability $ZnOH_2s$,	8
Obr. 3: Diagram stability $PbCO_2(s)$	10
Obr. 4: Obvyklé uspořádání srážecího procesu čištění odpadní vody obsahující kovy	13
Obr. 5: Kotel na spalování biomasy s pohyblivým roštem.....	16
Obr. 6: Tvary adsorpčních izoterem	20
Obr. 7: Fotografie homogenizovaného vzorku popela „Krb“.....	23
Obr. 8: Fotografie homogenizovaného vzorku popela „Roštín“	24
Obr. 9: Fotografie homogenizovaného vzorku popela „Krnov“	25
Obr. 10: Adsorpční izotermy pro sorpci z roztoku $ZnSO_4$ na popelu Roštín.	32
Obr. 11: Změny pH po přidání sorbentu do roztoku $ZnSO_4$	32
Obr. 12: Adsorpční izotermy pro sorpci z roztoku $ZnSO_4$ na popelu Krnov.	33
Obr. 13: Změny pH po přidání sorbentu do roztoku $ZnSO_4$	33
Obr. 14: Adsorpční izotermy pro sorpci z roztoku $CuSO_4$ na popelu Roštín.	36
Obr. 15: Změny pH po přidání sorbentu do roztoku $CuSO_4$	36
Obr. 16: Adsorpční izotermy pro sorpci z roztoku $CuSO_4$ na popelu Krnov.	37
Obr. 17: Změny pH po přidání sorbentu do roztoku $CuSO_4$	37
Obr. 18: Adsorpční izotermy pro sorpci z roztoku $Pb(NO_3)_2$ na popelu Roštín.	40
Obr. 19: Změny pH po přidání sorbentu do roztoku $Pb(NO_3)_2$	40
Obr. 20: Závislost rovnovážné koncentrace na pH v roztoku $Pb(NO_3)_2$ po adsorpci.....	41
Obr. 21: Adsorpční izotermy pro sorpci z roztoku $Pb(NO_3)_2$ na popelu Krnov.	41
Obr. 22: Změny pH po přidání sorbentu do roztoku $Pb(NO_3)_2$	42
Obr. 23: Závislost rovnovážné koncentrace na pH v roztoku $Pb(NO_3)_2$ po adsorpci.....	42
Obr. 24: Fotografie vložek při experimentu sorpce Zn na popelu Krb	44
Obr. 31: Spojený graf sorpce Zn^{2+} , Cu^{2+} a Pb^{2+} na popelu Roštín.....	51

Obr. 32: Spojený graf sorpce Zn^{2+} , Cu^{2+} a Pb^{2+} na popelu Krnov.....	51
Obr. 33: Změny pH po přidání sorbentu do směsného roztoku.....	52
Obr. 34: Změny pH po přidání sorbentu do směsného roztoku.....	52

9. Seznam tabulek

Tabulka 1: Průměrné složení popela ze spalování biomasy. [17]	15
Tabulka 2: Přehled vzorků popela s mírou alkalické reakce.	25
Tabulka 3: Vlnové délky a meze detekce a stanovitelnosti při experimentech	28
Tabulka 4: Regresní koeficienty pro Langmuierovu a Freundlichovu izotermu	29
Tabulka 5: Hodnoty konstant pro Langmuierovu izotermu	30
Tabulka 6: Tabulka výsledků odstranění Zn^{2+} – popel Krnov	31
Tabulka 7: Tabulka výsledků odstranění Zn^{2+} – popel Roštín	31
Tabulka 8: Tabulka výsledků odstranění Cu^{2+} – popel Krnov	35
Tabulka 9: Tabulka výsledků odstranění Cu^{2+} – popel Roštín	35
Tabulka 10: Tabulka výsledků odstranění Cu^{2+} – popel Krnov	39
Tabulka 11: Tabulka výsledků odstranění Cu^{2+} – popel Roštín	39
Tabulka 12: Tabulka výsledků odstranění Zn^{2+} +ve směsném vzorku – popel Krnov	45
Tabulka 13: Tabulka výsledků odstranění Zn^{2+} +ve směsném vzorku – popel Roštín	46
Tabulka 14: Tabulka výsledků odstranění Cu^{2+} +ve směsném vzorku – popel Krnov	47
Tabulka 15: Tabulka výsledků odstranění Cu^{2+} +ve směsném vzorku – popel Roštín	48
Tabulka 16: Tabulka výsledků odstranění Pb^{2+} +ve směsném vzorku – popel Krnov	49
Tabulka 17: Tabulka výsledků odstranění Pb^{2+} +ve směsném vzorku – popel Roštín	50
Tabulka 18: Souhrn maximálního adsorbovaného množství pro jednotlivé experimenty.	54
Tabulka 19: Souhrn výsledků účinnosti odstranění kovů z modelových roztoků.	55

10. Seznam příloh

Příloha č. 1: Souhrnná tabulka naměřených dat při experimentu sorpce Zn^{2+}

Příloha č. 2: Souhrnná tabulka naměřených dat při experimentu sorpce Cu^{2+}

Příloha č. 3: Souhrnná tabulka naměřených dat při experimentu sorpce Pb^{2+}

Příloha č. 4: Souhrnná tabulka naměřených dat při experimentu společné sorpce Zn^{2+} , Cu^{2+} a Pb^{2+} na popelu Krnov

Příloha č. 5: Souhrnná tabulka naměřených dat při experimentu společné sorpce Zn^{2+} , Cu^{2+} a Pb^{2+} na popelu Roštín

Příloha č. 6: Základní analýza dat pro experiment Zn + Roštín – jednosložkový vzorek

Příloha č. 7: Základní analýza dat pro experiment Zn + Krnov – jednosložkový vzorek

Příloha č. 8: Základní analýza dat pro experiment Cu + Roštín – jednosložkový vzorek

Příloha č. 9: Základní analýza dat pro experiment Cu + Krnov – jednosložkový vzorek

Příloha č. 10: Základní analýza dat pro experiment Pb + Roštín – jednosložkový vzorek

Příloha č. 11: Základní analýza dat pro experiment Pb + Krnov – jednosložkový vzorek

Příloha č. 12: Základní analýza dat pro experiment Zn + Roštín – směsný vzorek

Příloha č. 13: Základní analýza dat pro experiment Zn + Krnov – směsný vzorek

Příloha č. 14: Základní analýza dat pro experiment Cu + Roštín – směsný vzorek

Příloha č. 15: Základní analýza dat pro experiment Cu + Krnov – směsný vzorek

Příloha č. 16: Základní analýza dat pro experiment Pb + Roštín – směsný vzorek

Příloha č. 17: Základní analýza dat pro experiment Pb + Krnov – směsný vzorek

11. Příloha

Příloha č. 1: Souhrnná tabulka naměřených dat při experimentu sorpce Zn^{2+}

Popel KRNOV								
pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml roztoku	Koncentrace před adsorpcí [mg/l]	Koncentrace před adsorpcí [mmol/l]	Koncentrace po adsorpci c.e [mg/l]	Koncentrace po adsorpci [mmol/l]	Úbytek koncentrace kovu c(před ads.) - c(po ads.) [mg/l]	Odstraněné množství na 0,1g popela [mg/0,1g]
6,58	6,67	0,125	103,400	1,581	91,600	1,400	11,800	9,440
6,58	6,85	0,211	103,400	1,581	82,800	1,266	20,600	9,763
6,58	6,97	0,301	103,400	1,581	76,000	1,162	27,400	9,097
6,58	7,07	0,378	103,400	1,581	70,700	1,081	32,700	8,646
6,58	7,14	0,411	103,400	1,581	64,900	0,992	38,500	9,377
6,58	7,19	0,500	103,400	1,581	58,200	0,890	45,200	9,038
6,58	7,26	0,579	103,400	1,581	55,400	0,847	48,000	8,292
6,58	7,32	0,590	103,400	1,581	51,000	0,780	52,400	8,881
6,58	7,46	0,750	103,400	1,581	37,400	0,572	66,000	8,800

Popel ROŠTÍN								
pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml roztoku	Koncentrace před adsorpcí [mg/l]	Koncentrace před adsorpcí [mmol/l]	Koncentrace po adsorpci c.e [mg/l]	Koncentrace po adsorpci [mmol/l]	Úbytek koncentrace kovu c(před ads.) - c(po ads.) [mg/l]	Odstraněné množství na 0,1g popela [mg/0,1g]
6,81	6,92	0,103	99,480	1,521	88,220	1,349	11,260	10,943
6,81	7,11	0,199	99,480	1,521	79,720	1,219	19,760	9,915
6,81	7,14	0,300	99,480	1,521	74,270	1,135	25,210	8,398
6,81	7,25	0,400	99,480	1,521	60,870	0,931	38,610	9,665
6,81	7,31	0,502	99,480	1,521	49,490	0,757	49,990	9,956
6,81	7,33	0,600	99,480	1,521	48,500	0,741	50,980	8,495
6,81	7,43	0,700	99,480	1,521	40,450	0,618	59,030	8,430
6,81	7,45	0,802	99,480	1,521	34,970	0,535	64,510	8,045
6,81	7,56	0,900	99,480	1,521	20,250	0,310	79,230	8,801
6,81	7,72	1,001	99,480	1,521	7,480	0,114	92,000	9,194

Příloha č. 2: Souhrnná tabulka naměřených dat při experimentu sorpce Cu^{2+}

Popel KRNOV								
pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml roztoku	Koncentrace před adsorpci [mg/l]	Koncentrace před adsorpci [mmol/l]	Koncentrace po adsorpci c.e [mg/l]	Koncentrace po adsorpci [mmol/l]	Úbytek koncentrace kovu c(před ads.) - c(po ads.) [mg/l]	Odstraněné množství na 0,1g popela [mg/0,1g]
5,59	5,61	0,114	105,100	1,607	67,420	1,031	37,680	33,053
5,59	5,68	0,201	105,100	1,607	60,110	0,919	44,990	22,383
5,59	5,78	0,302	105,100	1,607	47,030	0,719	58,070	19,241
5,59	5,86	0,401	105,100	1,607	37,890	0,579	67,210	16,756
5,59	5,88	0,496	105,100	1,607	24,540	0,375	80,560	16,242
5,59	6,01	0,591	105,100	1,607	19,940	0,305	85,160	14,419
5,59	6,10	0,691	105,100	1,607	22,490	0,344	82,610	11,962
5,59	6,19	0,803	105,100	1,607	16,010	0,245	89,090	11,095
5,59	6,27	0,939	105,100	1,607	6,690	0,102	98,410	10,476
5,59	6,35	1,036	105,100	1,607	5,620	0,086	99,480	9,604

Popel ROŠTÍN								
pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml roztoku	Koncentrace před adsorpci [mg/l]	Koncentrace před adsorpci [mmol/l]	Koncentrace po adsorpci c.e [mg/l]	Koncentrace po adsorpci [mmol/l]	Úbytek koncentrace kovu c(před ads.) - c(po ads.) [mg/l]	Odstraněné množství na 0,1g popela [mg/0,1g]
5,59	5,85	0,114	105,100	1,607	60,770	0,929	44,330	38,954
5,59	5,89	0,211	105,100	1,607	55,170	0,843	49,930	23,619
5,59	5,93	0,317	105,100	1,607	42,990	0,657	62,110	19,568
5,59	5,97	0,390	105,100	1,607	42,310	0,647	62,790	16,117
5,59	6,00	0,500	105,100	1,607	28,360	0,434	76,740	15,360
5,59	6,14	0,604	105,100	1,607	11,300	0,173	93,800	15,520
5,59	6,19	0,687	105,100	1,607	24,980	0,382	80,120	11,669
5,59	6,22	0,817	105,100	1,607	23,090	0,353	82,010	10,043
5,59	6,26	0,885	105,100	1,607	14,570	0,223	90,530	10,234
5,59	6,29	0,994	105,100	1,607	9,180	0,140	95,920	9,652

Příloha č. 3: Souhrnná tabulka naměřených dat při experimentu sorpce Pb^{2+}

Popel KRNOV								
pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml	Koncentrace před adsorpci [mg/l]	Koncentrace před adsorpci [mmol/l]	Koncentrace po adsorpci c.e [mg/l]	Koncentrace po adsorpci [mmol/l]	Úbytek koncentrace kovu c(před ads.) - c(po ads.) [mg/l]	Odstraněné množství na 0,1g popela [mg/0,1g]
4,78	5,92	0,097	99,580	0,481	53,090	0,256	46,490	48,027
4,78	6,29	0,195	99,580	0,481	23,220	0,112	76,360	39,119
4,78	6,98	0,293	99,580	0,481	3,350	0,016	96,230	32,821
4,78	7,89	0,396	99,580	0,481	0,270	0,001	99,310	25,091
4,78	9,48	0,501	99,580	0,481	0,410	0,002	99,170	19,802
4,78	9,78	0,592	99,580	0,481	0,260	0,001	99,320	16,786
4,78	9,98	0,713	99,580	0,481	0,160	0,001	99,420	13,944
4,78	9,94	0,808	99,580	0,481	0,090	0,000	99,490	12,307
4,78	10,01	0,952	99,580	0,481	0,130	0,001	99,450	10,445
4,78	10,09	1,024	99,580	0,481	0,200	0,001	99,380	9,707

Popel ROŠTÍN								
pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml	Koncentrace před adsorpci [mg/l]	Koncentrace před adsorpci [mmol/l]	Koncentrace po adsorpci c.e [mg/l]	Koncentrace po adsorpci [mmol/l]	Úbytek koncentrace kovu c(před ads.) - c(po ads.) [mg/l]	Odstraněné množství na 0,1g popela [mg/0,1g]
4,78	5,53	0,125	99,580	0,481	50,320	0,243	49,260	39,408
4,78	5,91	0,198	99,580	0,481	21,190	0,102	78,390	39,691
4,78	6,67	0,296	99,580	0,481	3,650	0,018	95,930	32,453
4,78	9,57	0,397	99,580	0,481	4,040	0,019	95,540	24,047
4,78	9,74	0,499	99,580	0,481	3,330	0,016	96,250	19,285
4,78	10,11	0,596	99,580	0,481	11,870	0,057	87,710	14,719
4,78	10,12	0,691	99,580	0,481	27,540	0,133	72,040	10,425
4,78	10,23	0,796	99,580	0,481	29,740	0,144	69,840	8,779
4,78	10,34	0,895	99,580	0,481	39,240	0,189	60,340	6,743
4,78	10,37	1,002	99,580	0,481	50,390	0,243	49,190	4,911

Příloha č. 4: Souhrnná tabulka naměřených dat při experimentu společné sorpce Zn^{2+} , Cu^{2+} a Pb^{2+} na popelu Krnov

Popel KRNOV			ZN							CU							PB						
pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml	Koncentrace před adsorpcí [mg/l]	Koncentrace před adsorpcí [mmol/l]	Koncentrace po adsorpci c.e [mg/l]	Koncentrace po adsorpci [mmol/l]	Úbytek koncentrace kovu c(před ads.) - c(po ads.) [mg/l]	Odstraněné množství na 0,1g popele [mg/0,1g]	Koncentrace před adsorpcí [mg/l]	Koncentrace před adsorpcí [mmol/l]	Koncentrace po adsorpci c.e [mg/l]	Koncentrace po adsorpci [mmol/l]	Úbytek koncentrace kovu c(před ads.) - c(po ads.) [mg/l]	Odstraněné množství na 0,1g popele [mg/0,1g]	Koncentrace před adsorpcí [mg/l]	Koncentrace před adsorpcí [mmol/l]	Koncentrace po adsorpci c.e [mg/l]	Koncentrace po adsorpci [mmol/l]	Úbytek koncentrace kovu c(před ads.) - c(po ads.) [mg/l]	Odstraněné množství na 0,1g popele [mg/0,1g]			
5,06	5,65	0,301	85,48	1,307	82,97	1,268	2,510	0,833	57,27	0,876	10,41	0,164	46,86	15,30	100,9	0,487	1,042	0,005	99,89	33,14			
5,24	5,91	0,290	74,49	1,139	63,72	0,974	10,77	3,719	52,97	0,810	10,38	0,163	42,59	11,26	57,20	0,276	0,573	0,003	56,62	19,55			
5,32	6,14	0,318	37,43	0,572	15,16	0,232	22,27	7,003	25,77	0,394	1,864	0,029	23,90	7,838	26,46	0,128	0,148	0,001	26,31	8,274			
5,52	6,92	0,372	9,253	0,141	1,194	0,018	8,059	2,166	13,09	0,200	1,326	0,021	11,76	2,668	6,559	0,032	0,325	0,002	6,234	1,676			
5,61	8,31	0,285	4,626	0,071	0,059	0,001	4,567	1,601	5,359	0,082	1,293	0,020	4,066	1,386	2,878	0,014	0,004	0,000	2,874	1,008			
5,74	9,13	0,300	2,929	0,045	0,357	0,005	2,572	0,858	3,215	0,049	0,796	0,013	2,419	0,589	1,738	0,008	0,019	0,000	1,719	0,574			
5,83	9,59	0,316	1,947	0,030	0,047	0,001	1,900	0,601	2,080	0,032	0,348	0,005	1,732	0,474	1,069	0,005	0,004	0,000	1,065	0,337			
5,89	9,72	0,288	0,694	0,011	0,038	0,001	0,656	0,228	1,097	0,017	0,075	0,001	1,022	0,305	0,648	0,003	0,013	0,000	0,635	0,220			
5,89	9,78	0,320	0,496	0,008	0,017	0,000	0,479	0,150	0,552	0,008	0,048	0,001	0,504	0,154	0,283	0,001	0,017	0,000	0,266	0,083			
5,90	9,81	0,299	0,137	0,002	0,010	0,000	0,127	0,042	0,141	0,002	0,039	0,001	0,102	0,034	0,073	0,000	0,012	0,000	0,061	0,020			

Příloha č. 5: Souhrnná tabulka naměřených dat při experimentu společné sorpce Zn^{2+} , Cu^{2+} a Pb^{2+} na popelu Roštín

Popel ROŠTÍN			ZN						CU						PB					
pH původní	pH po adsorpci	Navážka popela (g) - na 100ml	Koncentrace před adsorpcí [mg/l]	Koncentrace před adsorpcí [mmol/l]	Koncentrace po adsorpci c.e [mg/l]	Koncentrace po adsorpci [mmol/l]	Úbytek koncentrace kovu c(před ads.) - c(po ads.) [mg/l]	Odstraněné množství na 0,1g popele [mg/0,1g]	Koncentrace před adsorpcí [mg/l]	Koncentrace před adsorpcí [mmol/l]	Koncentrace po adsorpci c.e [mg/l]	Koncentrace po adsorpci [mmol/l]	Úbytek koncentrace kovu c(před ads.) - c(po ads.) [mg/l]	Odstraněné množství na 0,1g popele [mg/0,1g]	Koncentrace před adsorpcí [mg/l]	Koncentrace před adsorpcí [mmol/l]	Koncentrace po adsorpci c.e [mg/l]	Koncentrace po adsorpci [mmol/l]	Úbytek koncentrace kovu c(před ads.) - c(po ads.) [mg/l]	Odstraněné množství na 0,1g popele [mg/0,1g]
5,06	5,88	0,306	96,18	1,470	71,95	1,100	24,23	7,913	177,2	2,789	94,55	1,488	82,65	27,42	87,38	0,422	1,146	0,006	86,23	28,16
5,24	6,15	0,378	44,07	0,674	29,11	0,445	14,96	3,958	82,50	1,298	32,05	0,504	50,45	17,42	35,84	0,173	0,429	0,002	35,41	9,368
5,32	6,35	0,305	21,85	0,334	8,539	0,131	13,31	4,364	43,26	0,681	2,950	0,046	40,31	12,67	16,41	0,079	0,068	0,000	16,34	5,359
5,52	8,36	0,441	9,315	0,142	0,050	0,001	9,265	2,101	10,26	0,161	0,065	0,001	10,19	2,741	8,105	0,039	0,018	0,000	8,088	1,834
5,61	9,27	0,293	4,698	0,072	0,015	0,000	4,683	1,596	5,420	0,085	0,029	0,000	5,391	1,890	2,382	0,011	0,019	0,000	2,364	0,806
5,74	9,92	0,411	2,718	0,042	0,104	0,002	2,614	0,637	3,360	0,053	0,104	0,002	3,256	1,087	1,535	0,007	0,521	0,003	1,014	0,247
5,83	9,96	0,365	1,855	0,028	1,527	0,023	0,328	0,090	2,180	0,034	0,068	0,001	2,112	0,668	0,825	0,004	0,458	0,002	0,367	0,100
5,89	10,06	0,335	0,986	0,015	0,548	0,008	0,438	0,131	0,126	0,002	0,054	0,001	0,072	0,025	0,554	0,003	0,185	0,001	0,369	0,110
5,89	10,08	0,328	0,483	0,007	0,195	0,003	0,288	0,088	0,562	0,009	0,037	0,001	0,525	0,164	0,280	0,001	0,081	0,000	0,199	0,061
5,90	10,11	0,303	0,110	0,002	0,024	0,000	0,086	0,028	0,120	0,002	0,046	0,001	0,074	0,025	0,098	0,000	0,042	0,000	0,056	0,019

Příloha č. 6: Základní analýza dat pro experiment Zn + Roštín – jednosložkový vzorek

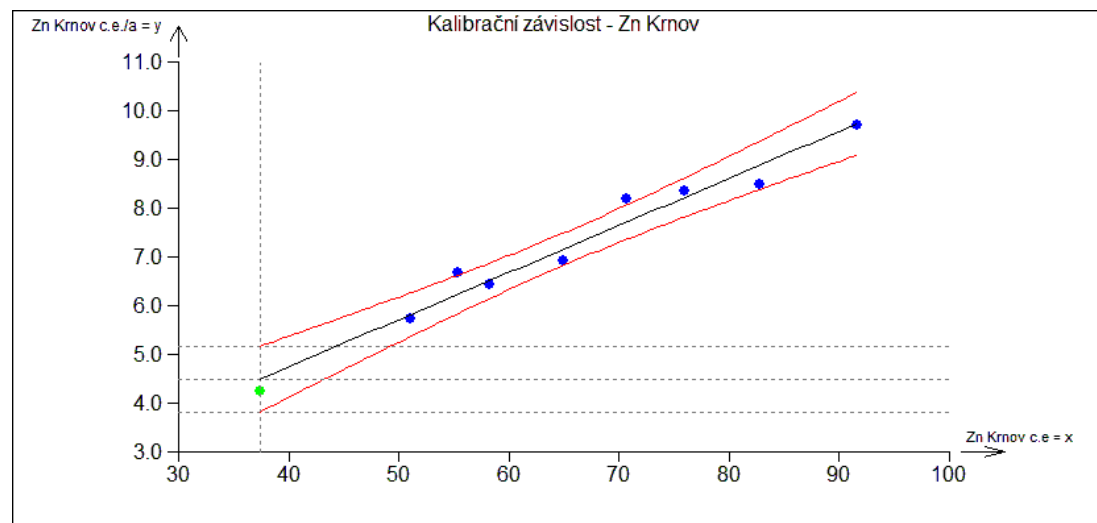
Použitý kalibrační model: Lineární

Vhodnost použitého modelu: Vyhovuje

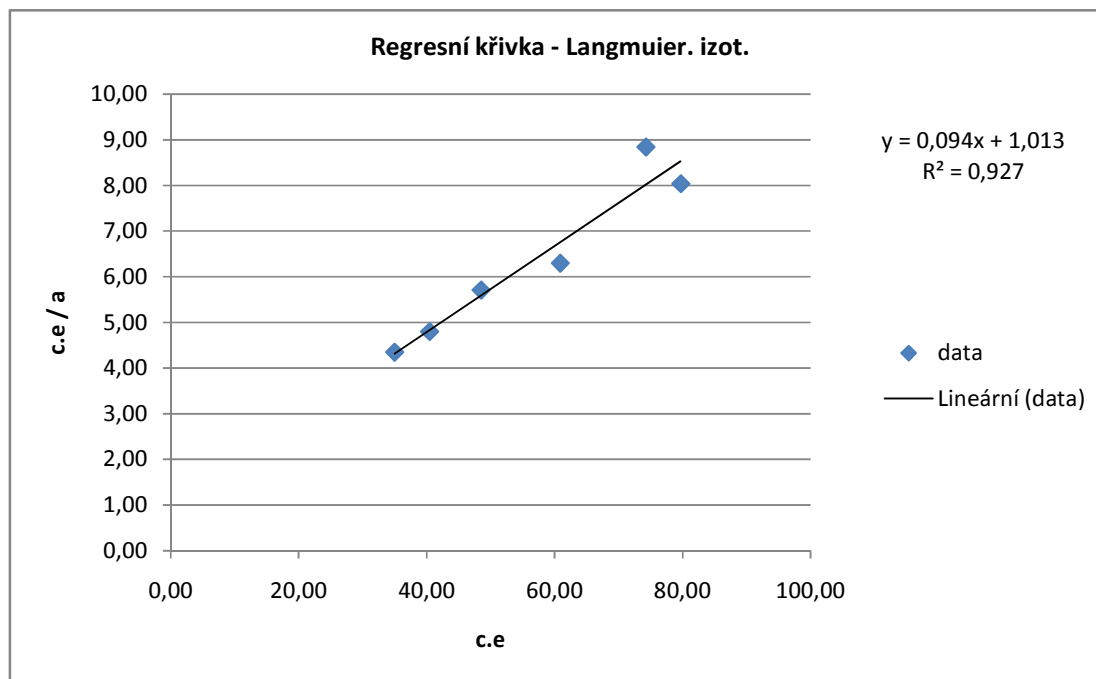
Použita vážená regrese: Ne

Parametry kalibračního modelu				
Parametr	Odhad	Sm. odchylka	Spodní mez	Horní mez
Abs.	0,880390	0,450991	-0,18604	1,946814
X	0,096644	0,006707	0,080784	0,112504

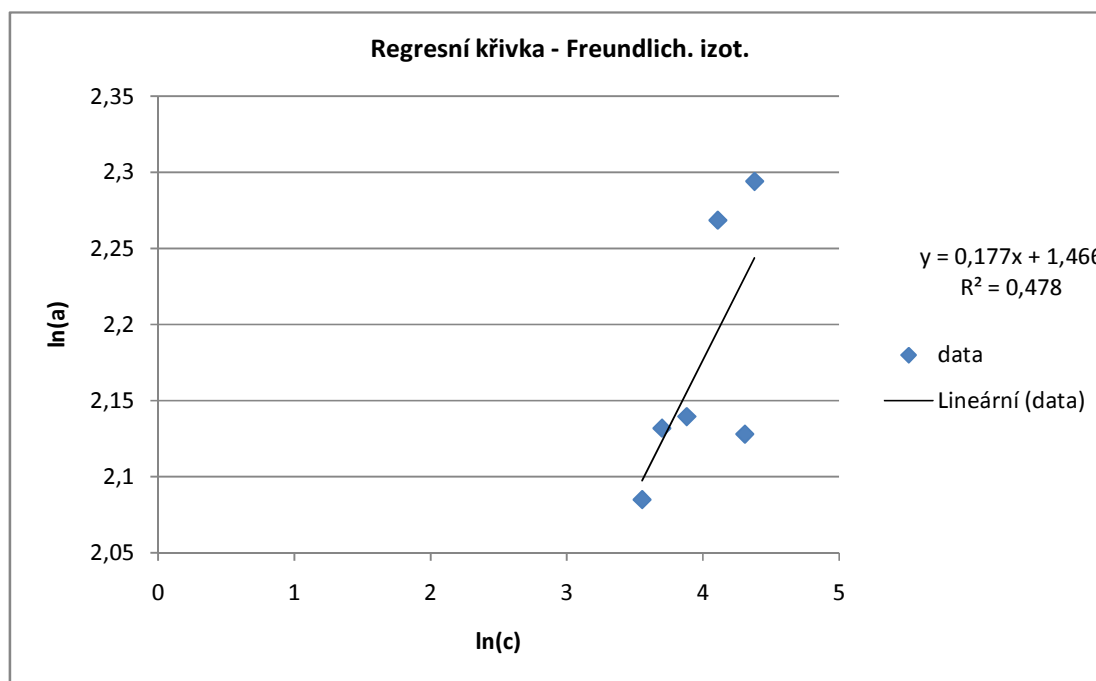
Kalibrační meze: c..kritická, d..detekce, q..kvantifikace						
Metoda	Yc	Yd	Yq	Xc	Xd	Xq
Metoda podle ISO 11843-2	1,845	2,083	2,809	9,978	12,442	19,956
Přímá metoda analytu	2,291	3,217	3,989	14,597	24,176	32,161
Metoda K*Sigma z regrese	2,291	3,702	5,113	14,597	29,195	43,792



Regrese Lanmuierovy izotermy:



Regrese Freundlichovy izotermy:



Příloha č. 7: Základní analýza dat pro experiment Zn + Krnov – jednosložkový vzorek

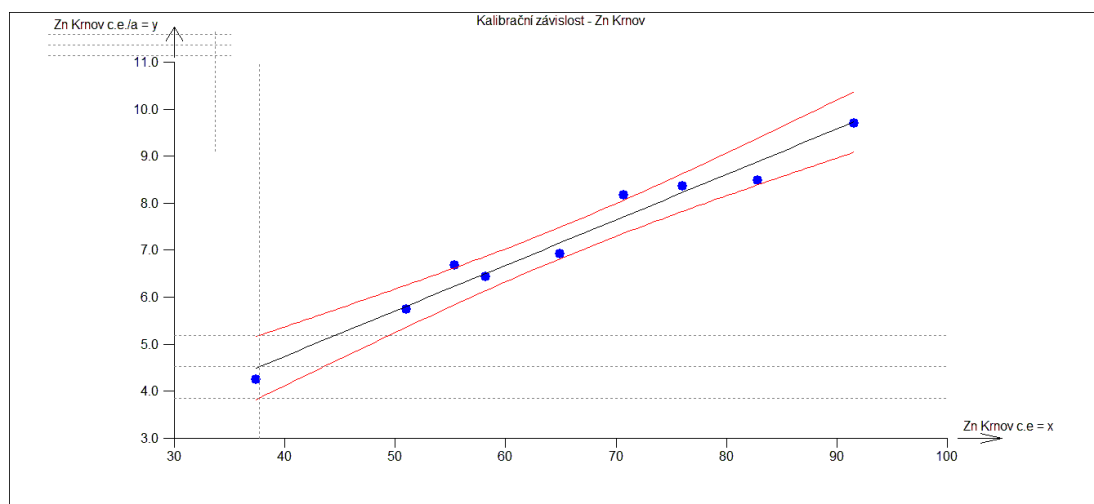
Použitý kalibrační model: Lineární

Vhodnost použitého modelu: Vyhovuje

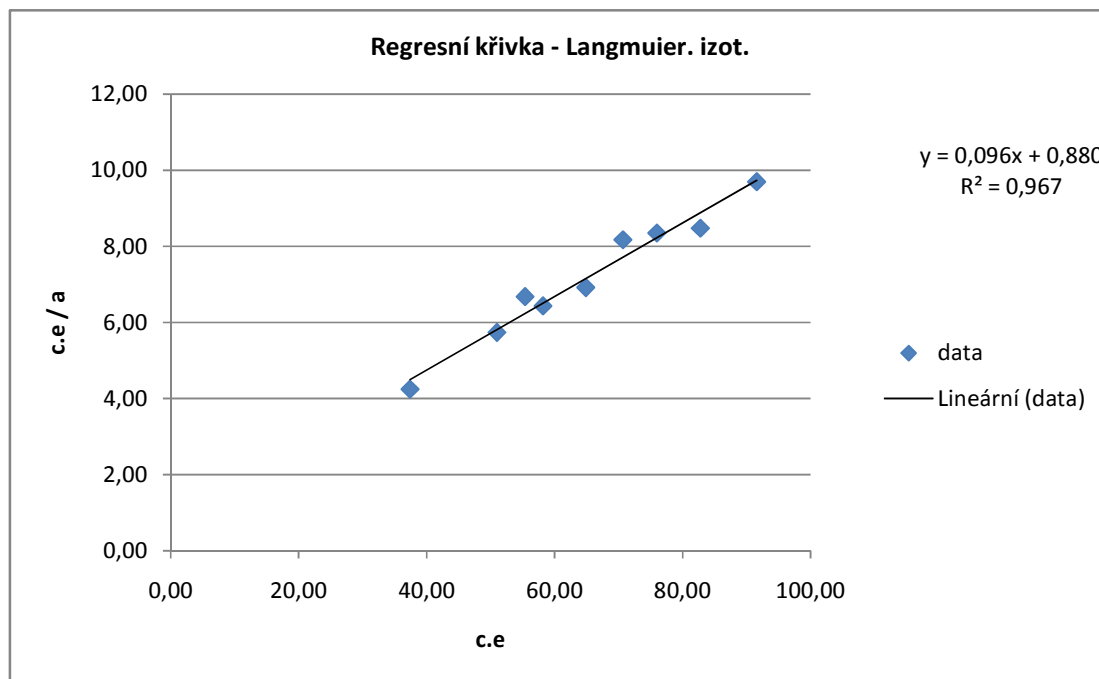
Použita vážená regrese: Ne

Parametry kalibračního modelu				
Parametr	Odhad	Sm. odchylka	Spodní mez	Horní mez
Abs.	1,7650	0,2305	1,2199	2,3101
X	0,1049	0,0555	-0,0262	0,2361

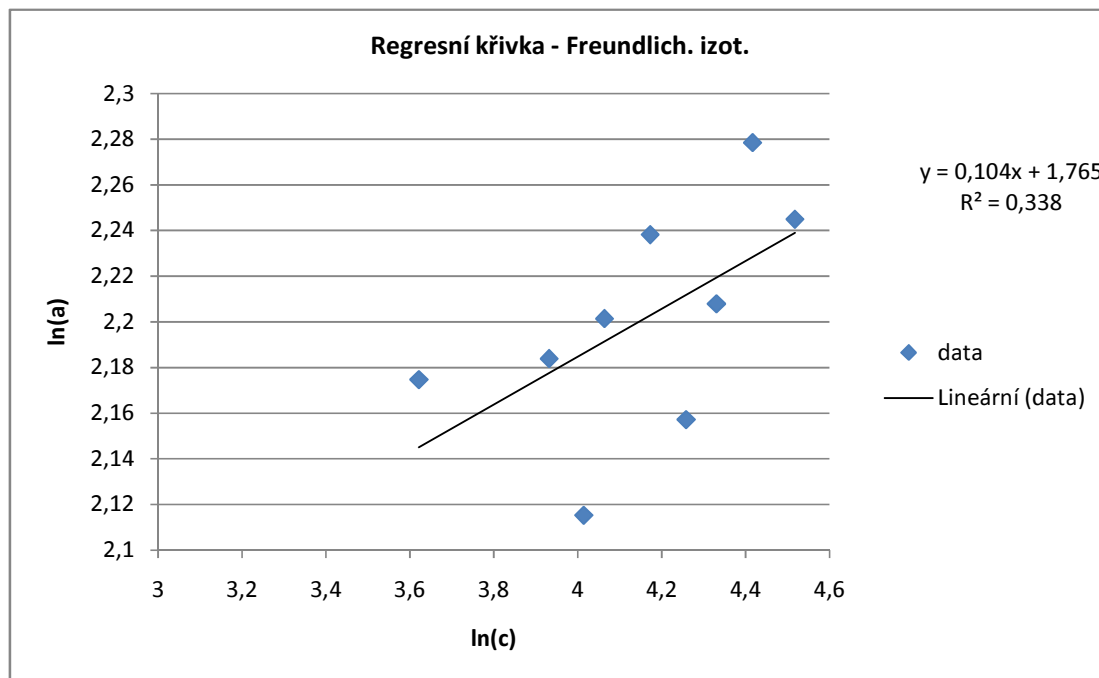
Kalibrační meze: c..kritická, d..detekce, q..kvantifikace						
Metoda	Yc	Yd	Yq	Xc	Xd	Xq
Metoda podle ISO 11843-2	2,15627	2,30789	2,54757	3,72850	5,17324	7,45700
Přímá metoda analytu	2,48606	26,2444	2015,97	6,87090	233,253	19192,4
Metoda K*Sigma z regrese	2,48606	3,20715	3,92824	6,87090	13,7418	20,6127



Regrese Lanmuierovy izotermy



Regrese Freundlichovy izotermy



Příloha č. 8: Základní analýza dat pro experiment Cu + Roštín – jednosložkový vzorek

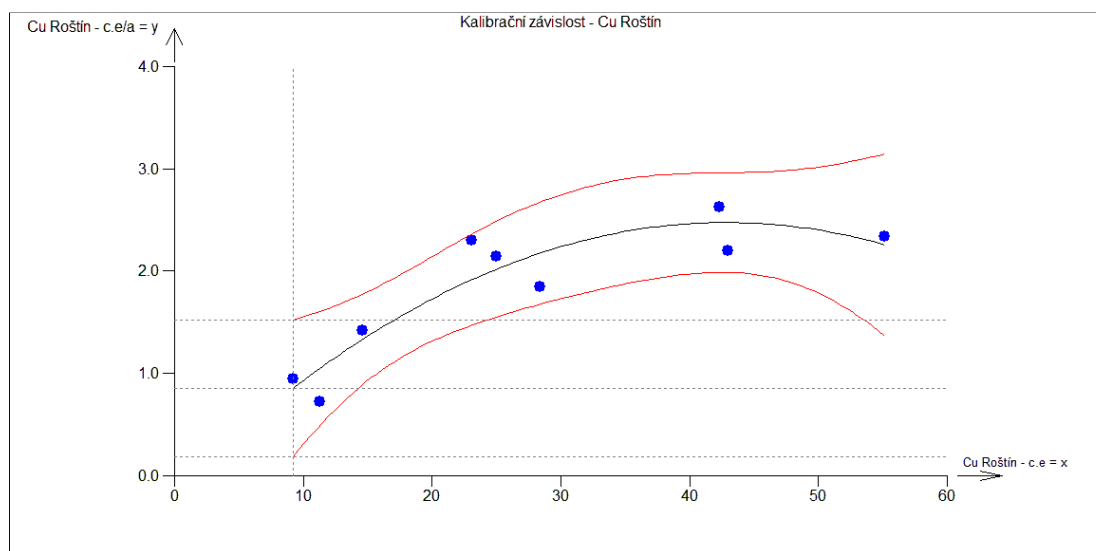
Použitý kalibrační model: Kvadratický

Vhodnost použitého modelu: Vyhovuje

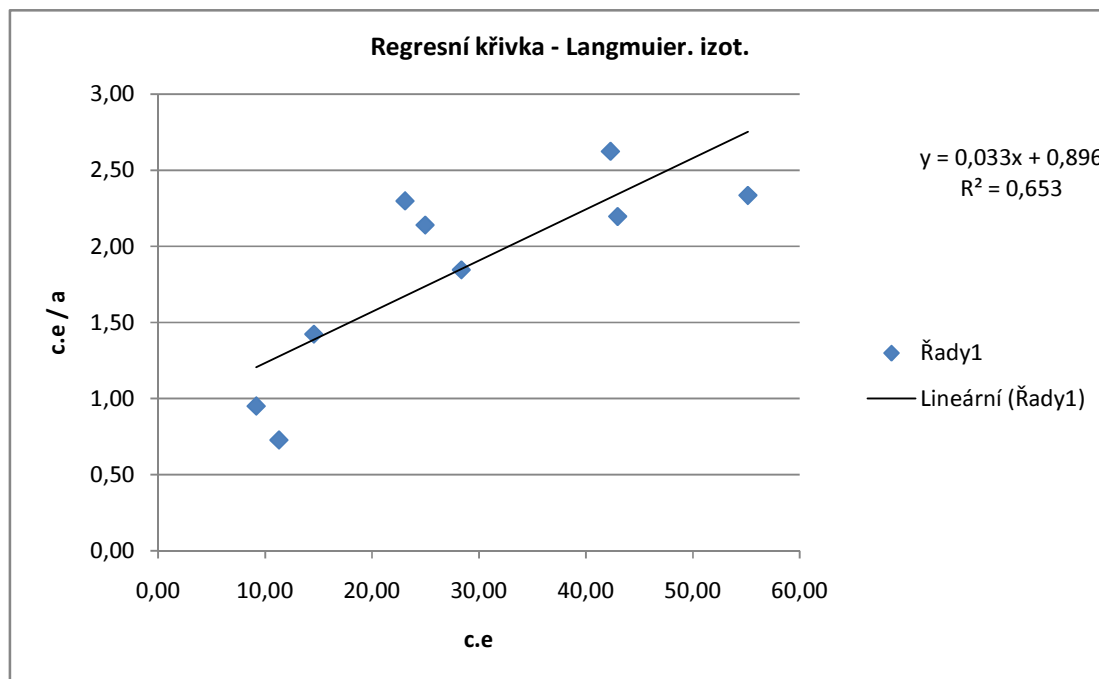
Použita vážená regrese: Ne

Parametry kalibračního modelu				
Parametr	Odhad	Sm. odchylka	Spodní mez	Horní mez
Abs.	-0,1562	0,4131	-1,1671	0,8546
X	0,1229	0,0311	0,0467	0,1991
X ²	-0,0014	0,0005	-0,0026	-0,0002

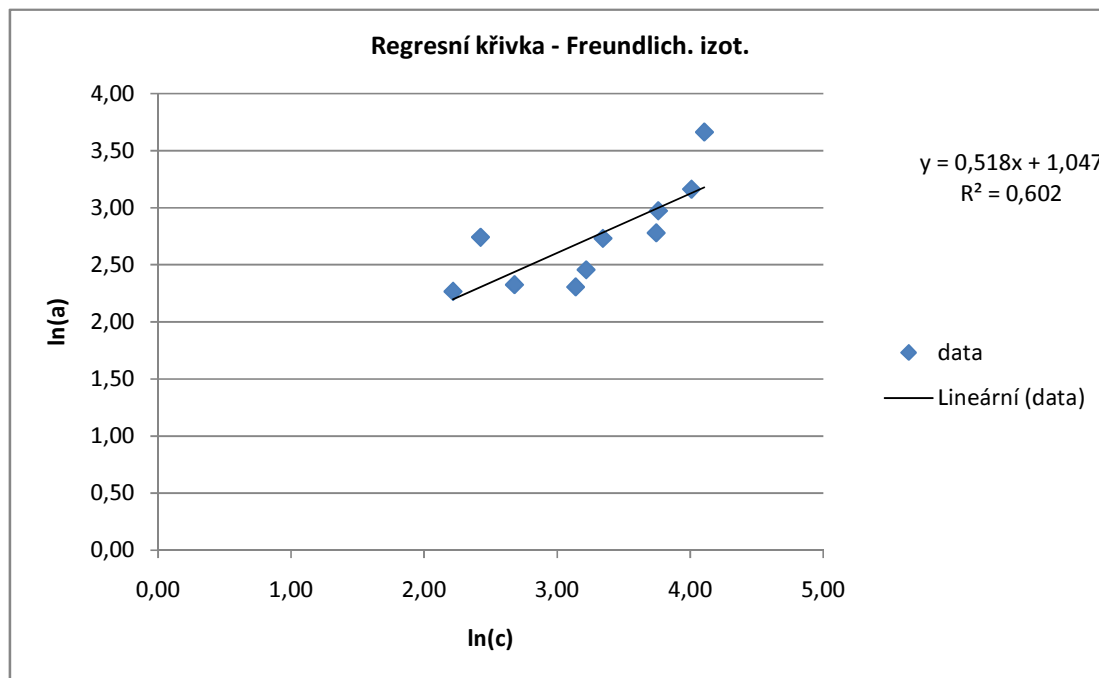
Kalibrační meze: c..kritická, d..detekce, q..kvantifikace						
Metoda	Yc	Yd	Yq	Xc	Xd	Xq
Metoda podle ISO 11843-2	0,7558	0,9232	1,6679	7,5979	9,9345	15,1958
Přímá metoda analytu	1,2491	1,6567	2,1510	13,5910	18,9387	27,7882
Metoda K*Sigma z regrese	1,2491	2,6545	4,0598	13,5910	42,8517	42,8517



Regrese Lanmuierovy izotermy



Regrese Freundlichovy izotermy



Příloha č. 9: Základní analýza dat pro experiment Cu + Krnov – jednosložkový vzorek

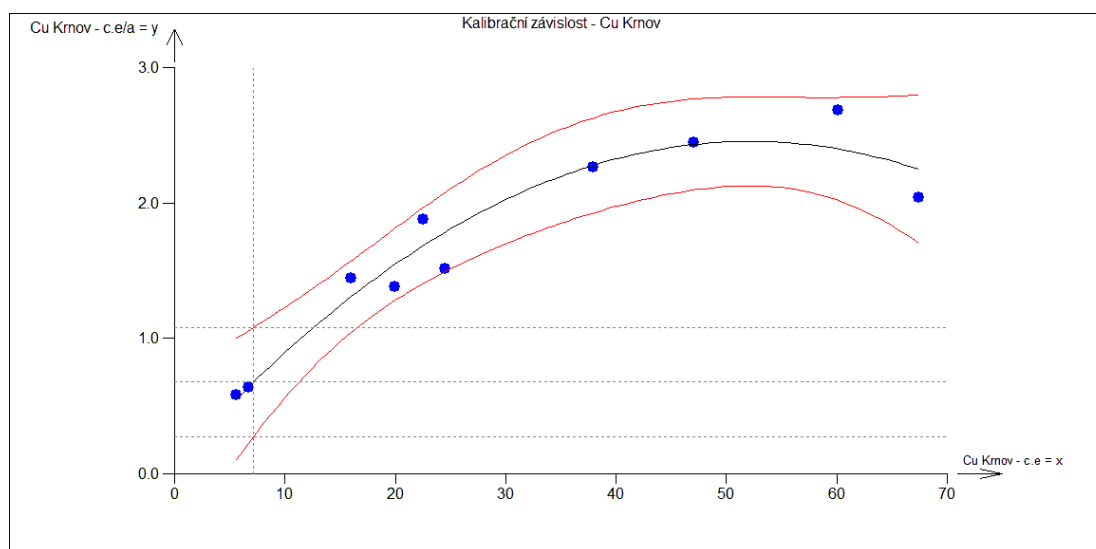
Použitý kalibrační model: Kvadratický

Vhodnost použitého modelu: Vyhovuje

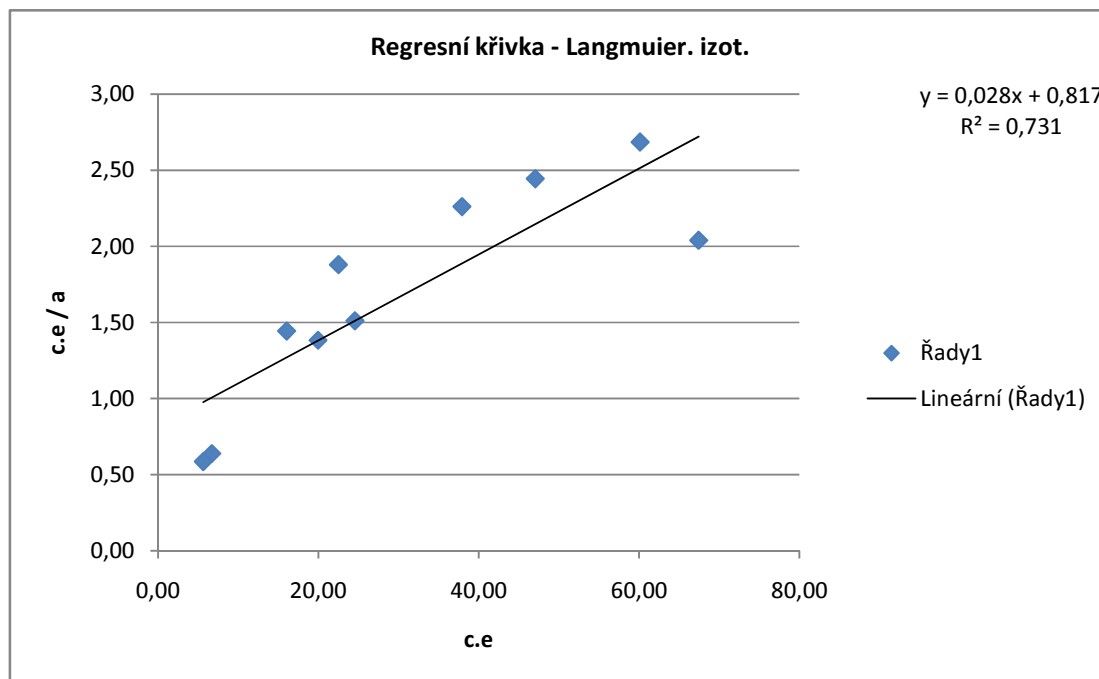
Použita vážená regrese: Ne

Parametry kalibračního modelu				
Parametr	Odhad	Sm. odchylka	Spodní mez	Horní mez
Abs.	0,0680	0,1946	-0,3920	0,5281
X	0,0915	0,0136	0,0594	0,1236
X ²	-0,0009	0,0002	-0,0013	-0,0004

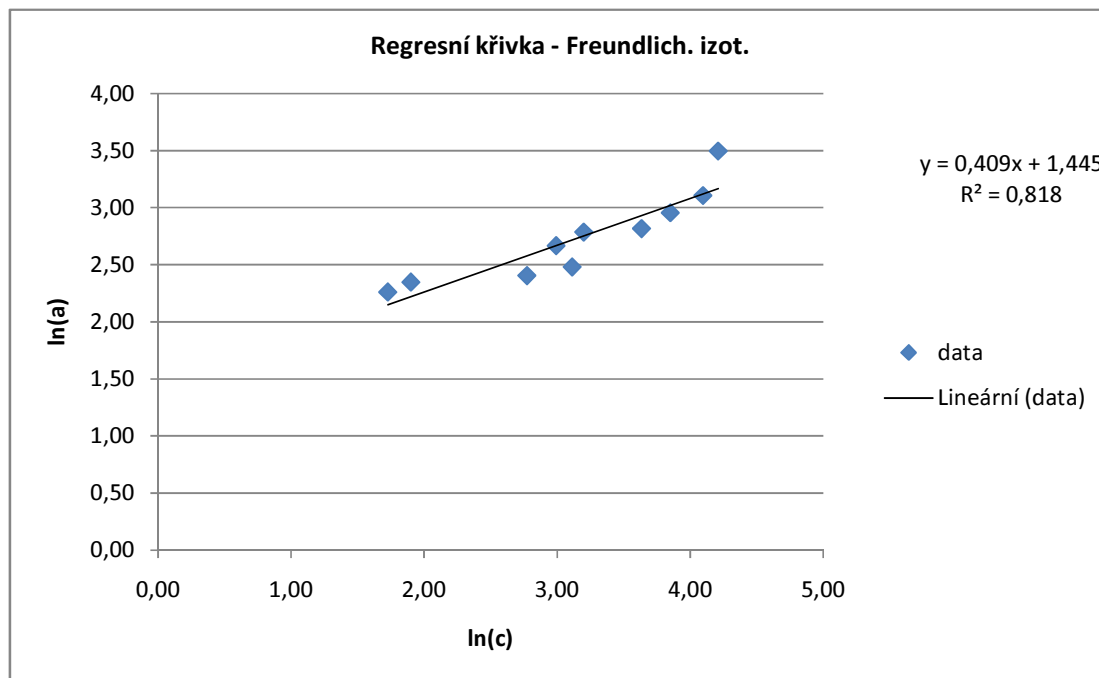
Kalibrační meze: c..kritická, d..detekce, q..kvantifikace						
Metoda	Y _c	Y _d	Y _q	X _c	X _d	X _q
Metoda podle ISO 11843-2	0,6403	0,8838	1,2126	6,3741	9,8408	12,7482
Přímá metoda analytu	0,7149	1,0192	1,2844	7,6241	11,7046	15,6311
Metoda K*Sigma z regrese	0,7149	1,3617	2,0086	7,6241	16,8592	29,6065



Regrese Lanmuierovy izotermy



Regrese Freundlichovy izotermy



Příloha č. 10: Základní analýza dat pro experiment Pb + Roštín – jednosložkový vzorek

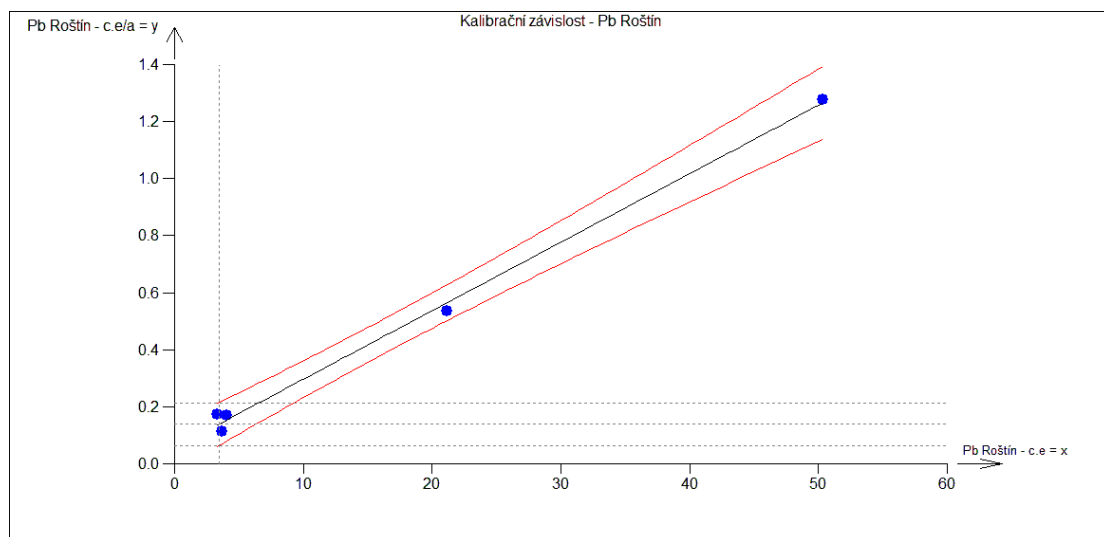
Použitý kalibrační model: Lineární

Vhodnost použitého modelu: Vyhovuje

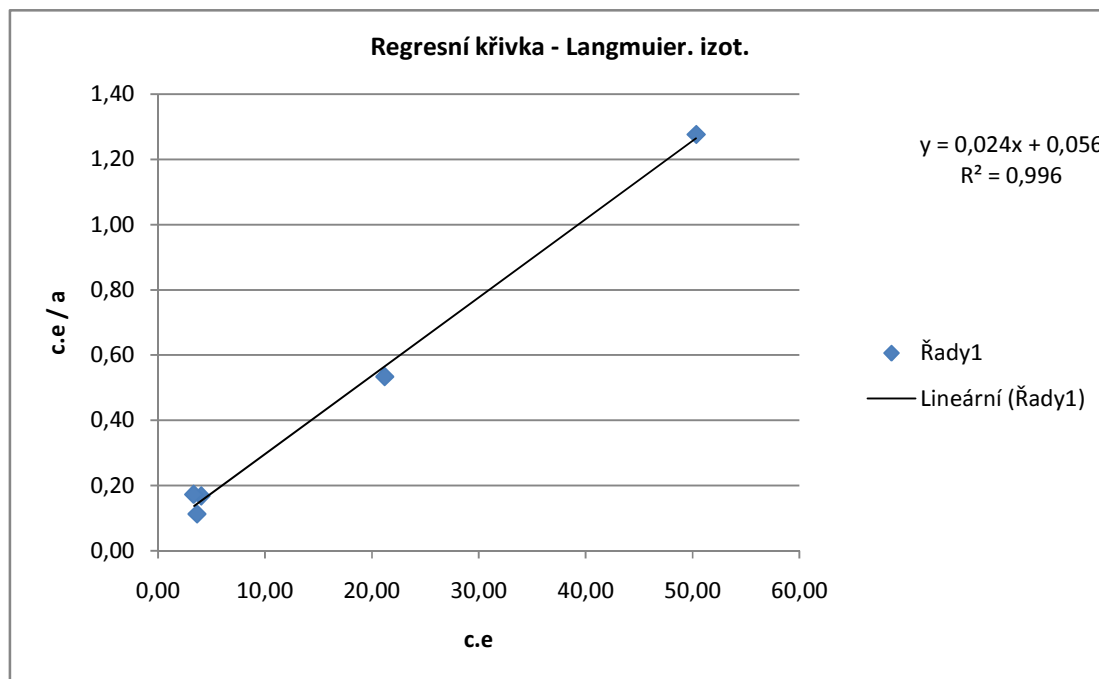
Použita vážená regrese: Ne

Parametry kalibračního modelu				
Parametr	Odhad	Sm. odchylka	Spodní mez	Horní mez
Abs.	0,0563	0,0211	-0,0107	0,1234
X	0,0240	0,0009	0,0213	0,0267

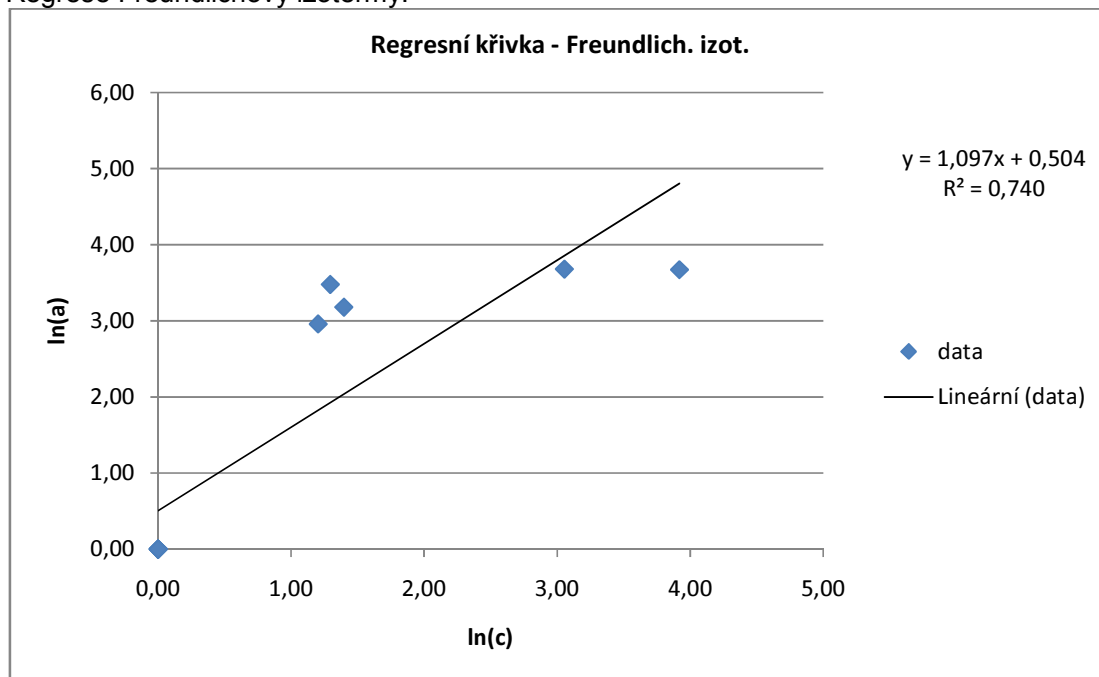
Kalibrační meze: c..kritická, d..detekce, q..kvantifikace						
Metoda	Yc	Yd	Yq	Xc	Xd	Xq
Metoda podle ISO 11843-2	0,4607	0,6069	0,8650	16,8347	22,9204	33,6694
Přímá metoda analytu	0,1385	0,2082	0,2740	3,4196	6,3229	9,0606
Metoda K*Sigma z regrese	0,1385	0,2206	0,3028	3,4196	6,8393	10,2589



Regrese Lanmuierovy izotermy:



Regrese Freundlichovy izotermy:



Příloha č. 11: Základní analýza dat pro experiment Pb + Krnov – jednosložkový vzorek

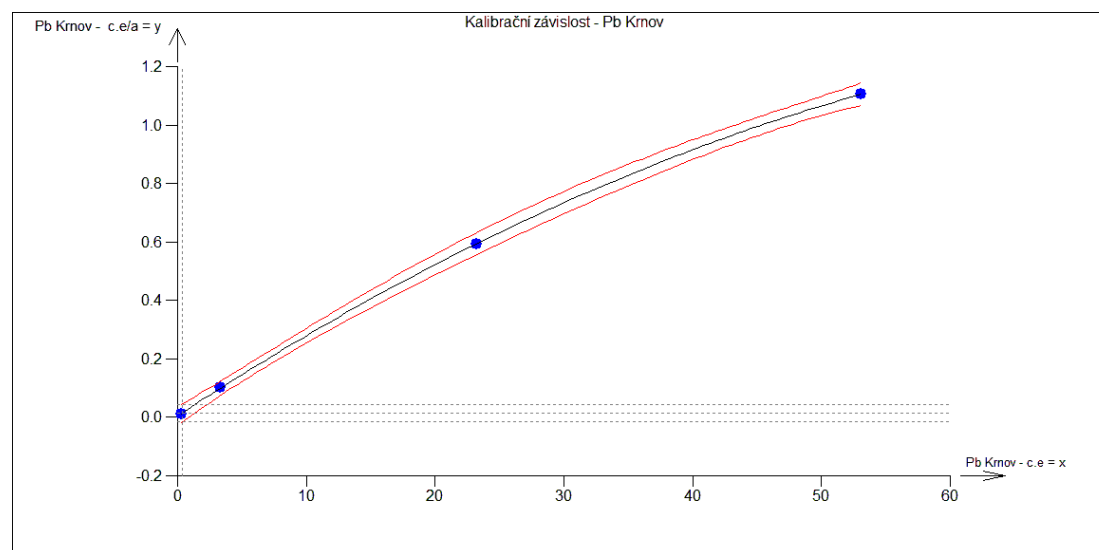
Použitý kalibrační model: Kvadratický

Vhodnost použitého modelu: Vyhovuje

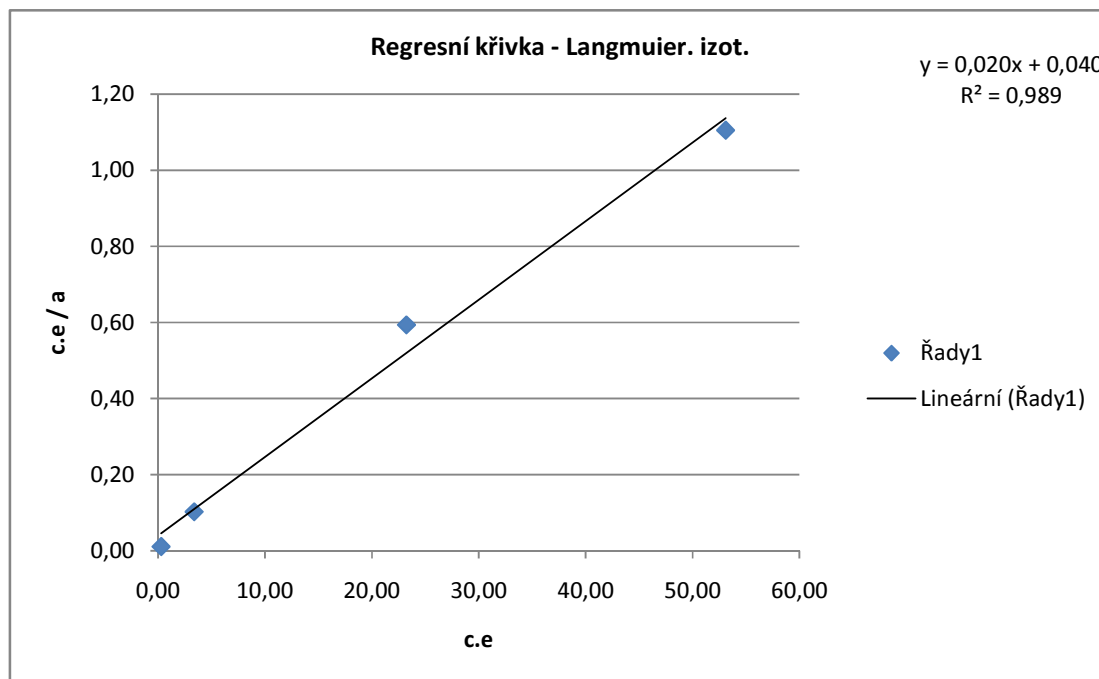
Použita vážená regrese: Ne

Parametry kalibračního modelu				
Parametr	Odhad	Sm. odchylka	Spodní mez	Horní mez
Abs.	0,0047	0,0021	-0,0226	0,0319
X	0,0290	0,0003	0,0257	0,0323
X ²	-0,0002	0,0000	-0,0002	-0,0001

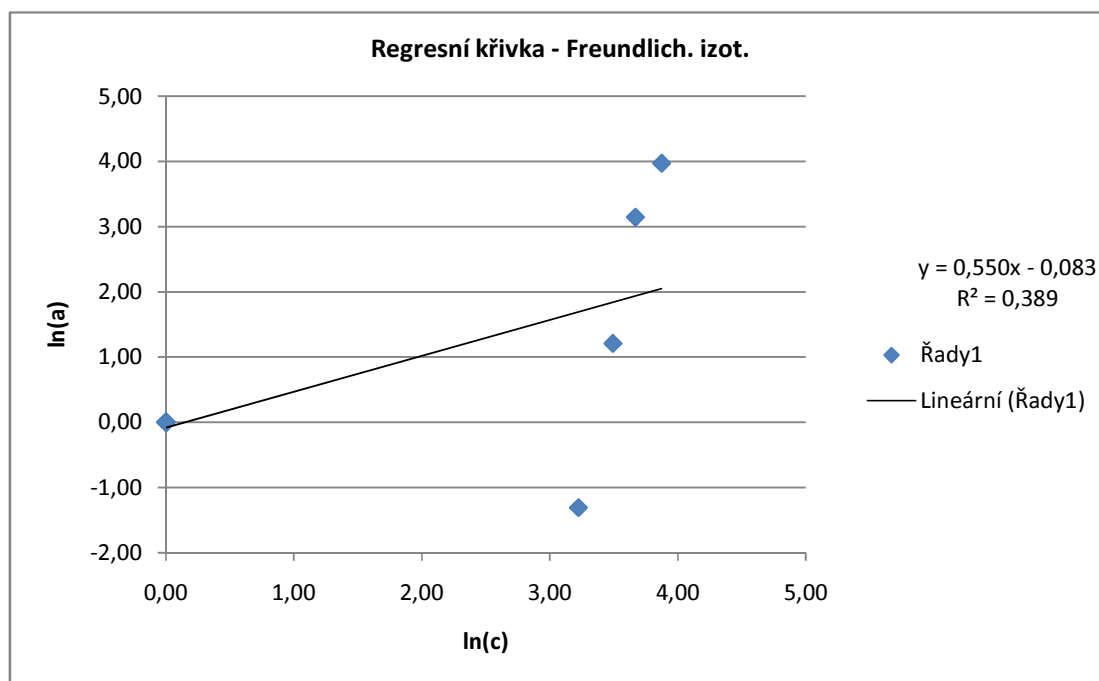
Kalibrační meze: c..kritická, d..detekce, q..kvantifikace						
Metoda	Y _c	Y _d	Y _q	X _c	X _d	X _q
Metoda podle ISO 11843-2	0,2711	0,4457	0,5376	9,2892	16,7090	18,5784
Přímá metoda analytu	0,0349	0,0613	0,0863	1,0503	1,9735	2,8605
Metoda K*Sigma z regrese	0,0349	0,0652	0,0955	1,0503	2,1128	3,1878



Regrese Lanmuierovy izotermy



Regrese Freundlichovy izotermy



Příloha č. 12: Základní analýza dat pro experiment Zn + Roštín – směsný vzorek

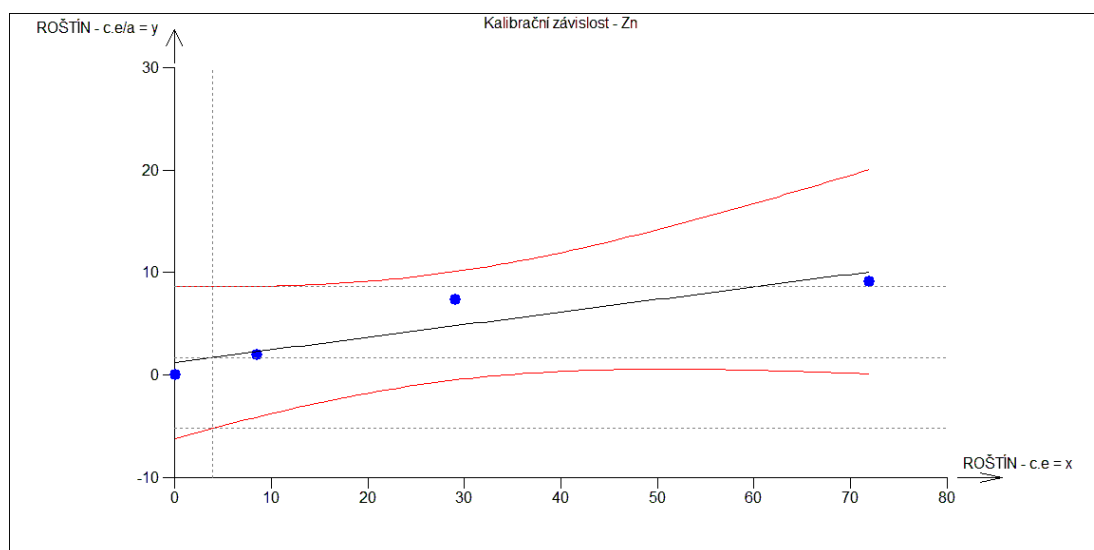
Použitý kalibrační model: Lineární

Vhodnost použitého modelu: Vyhovuje

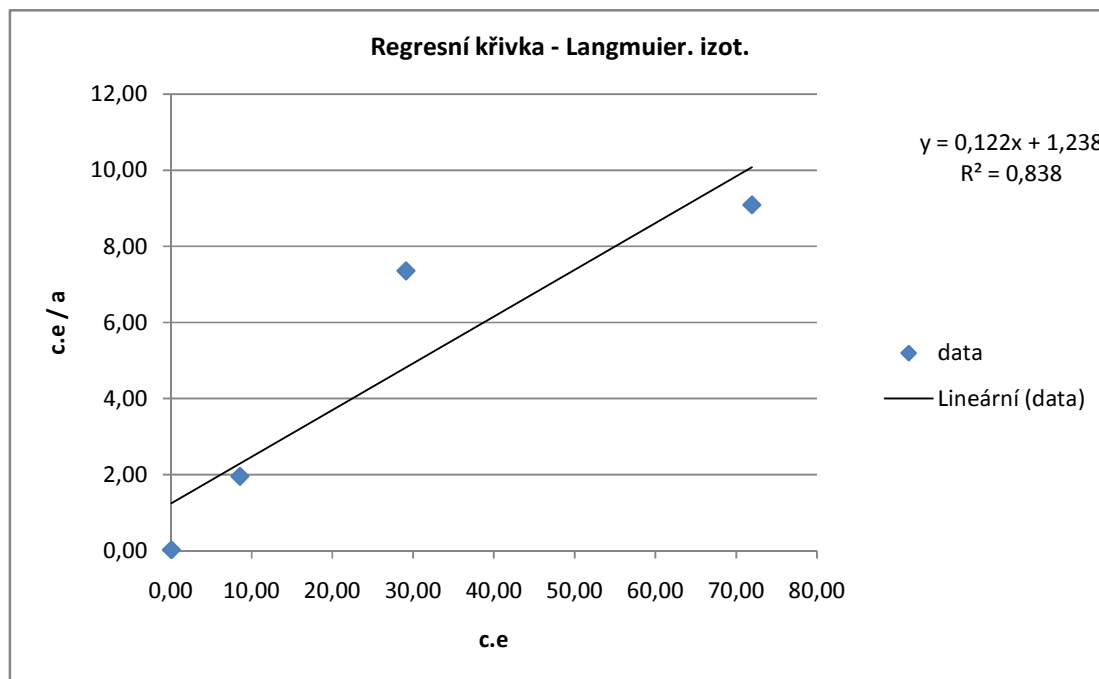
Použita vážená regrese: Ne

Parametry kalibračního modelu				
Parametr	Odhad	Sm. odchylka	Spodní mez	Horní mez
Abs.	1,2386	1,4917	-5,1795	7,6568
X	0,1229	0,0382	-0,0415	0,2873

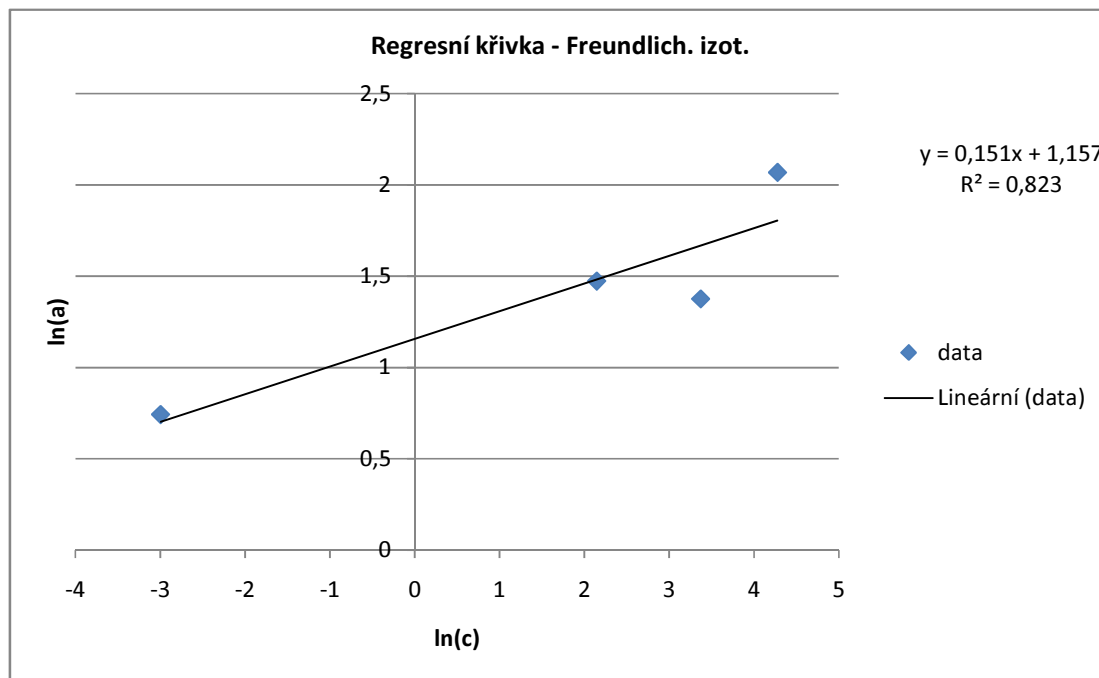
Kalibrační meze: c..kritická, d..detekce, q..kvantifikace						
Metoda	Yc	Yd	Yq	Xc	Xd	Xq
Metoda podle ISO 11843-2	5,77927	8,35038	10,3199	36,9518	57,8757	73,9037
Přímá metoda analytu	8,64966	417,858	32369,9	60,3112	3390,46	263418
Metoda K*Sigma z regrese	8,64966	16,0606	23,4717	60,3112	120,622	180,933



Regrese Lanmuierovy izotermy



Regrese Freundlichovy izotermy



Příloha č. 13: Základní analýza dat pro experiment Zn + Krnov – směsný vzorek

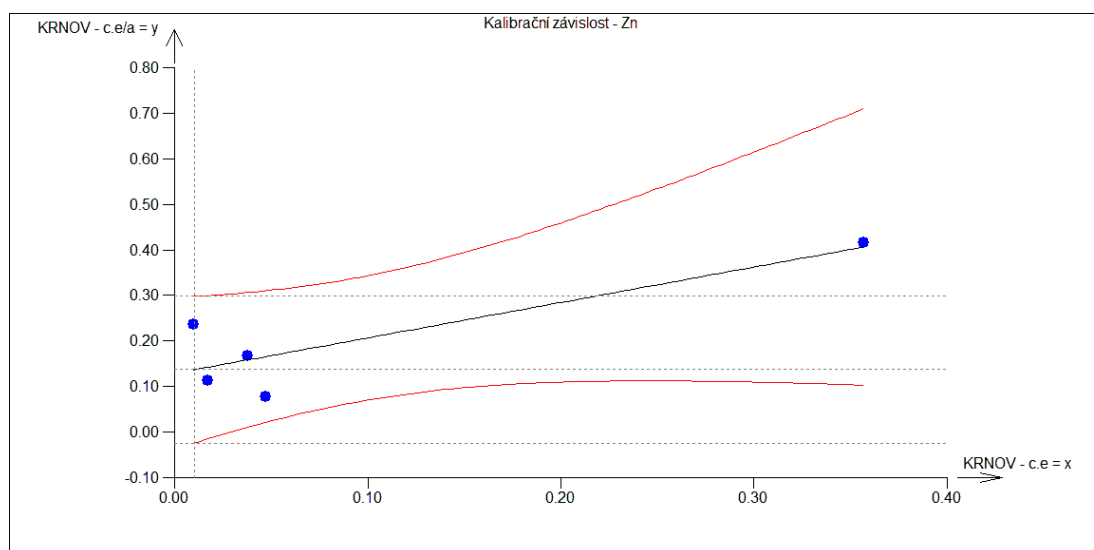
Použitý kalibrační model: Lineární

Vhodnost použitého modelu: Vyhovuje

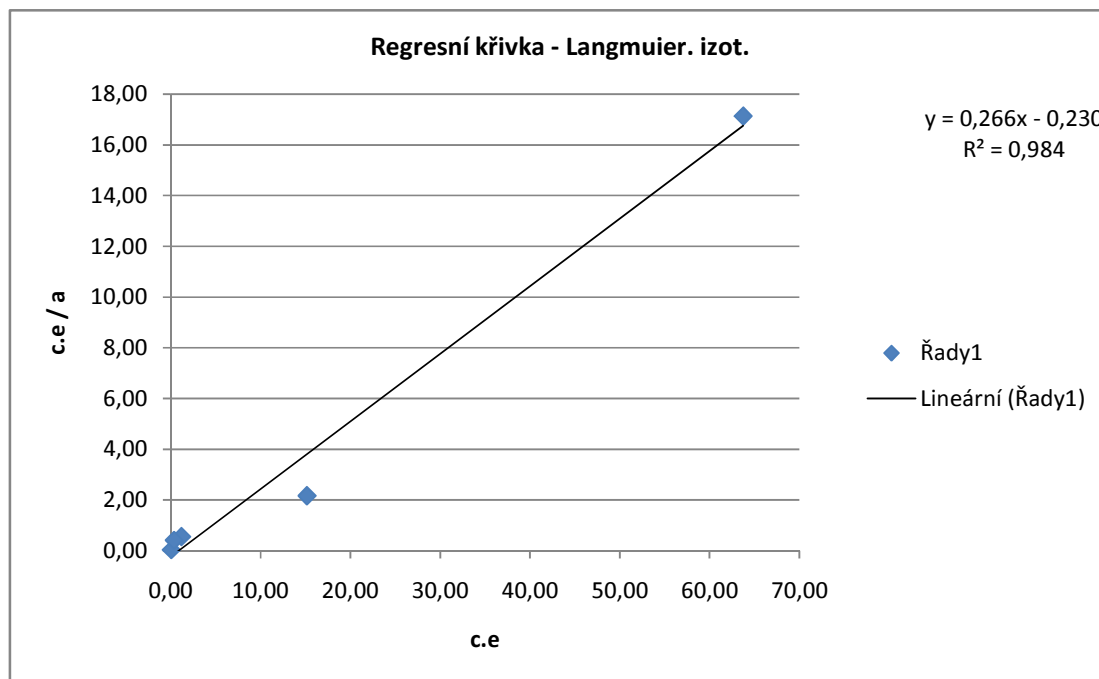
Použita vážená regrese: Ne

Parametry kalibračního modelu				
Parametr	Odhad	Sm. odchylka	Spodní mez	Horní mez
Abs.	0,1290	0,0429	-0,0075	0,2655
X	0,7777	0,2644	-0,0638	1,6191

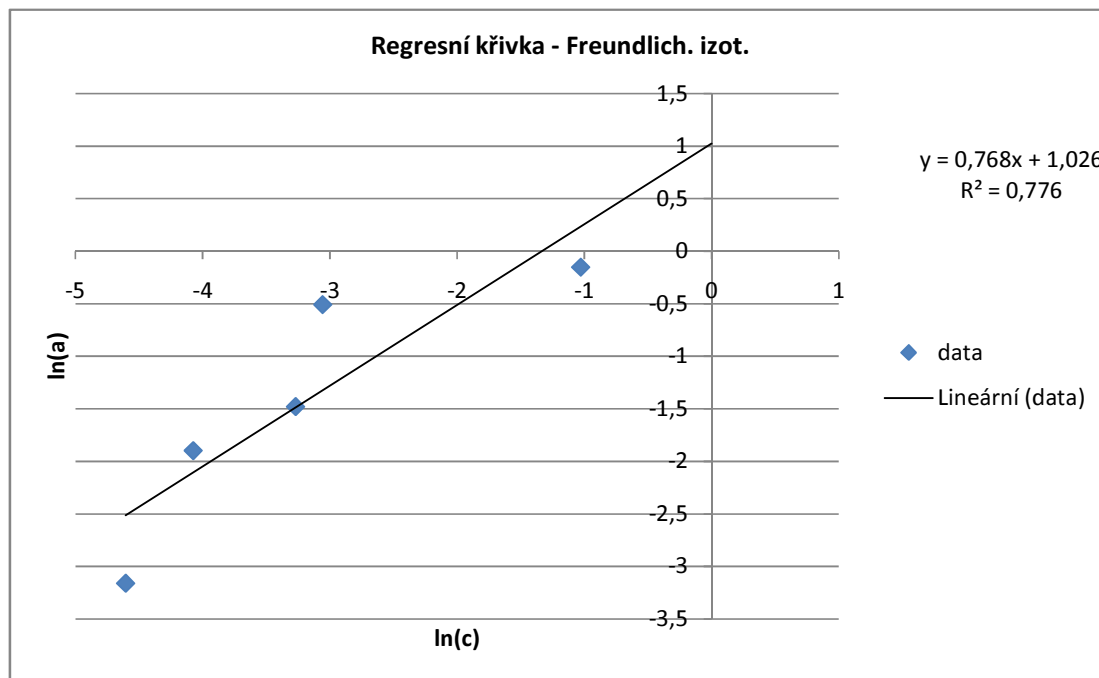
Kalibrační meze: c..kritická, d..detekce, q..kvantifikace						
Metoda	Yc	Yd	Yq	Xc	Xd	Xq
Metoda podle ISO 11843-2	0,7750	0,5448	1,4211	0,8307	0,5347	1,6615
Přímá metoda analytu	0,2961	9,5471	629,42	0,2149	12,1108	809,21
Metoda K*Sigma z regrese	0,2961	0,4632	0,6304	0,2149	0,4298	0,6447



Regrese Lanmuierovy izotermy



Regrese Freundlichovy izotermy



Příloha č. 14: Základní analýza dat pro experiment Cu + Roštín – směsný vzorek

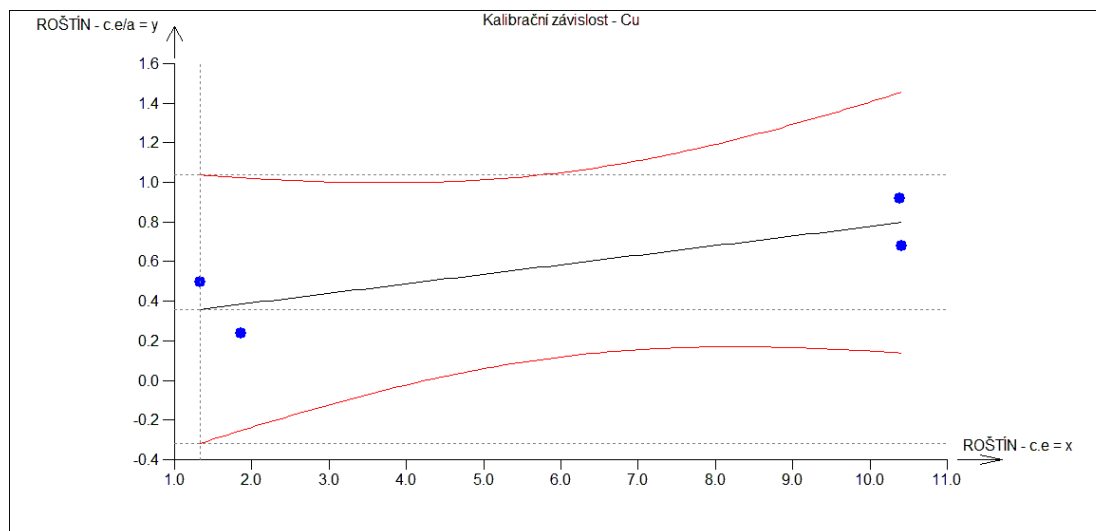
Použitý kalibrační model: Lineární

Vhodnost použitého modelu: Vyhovuje

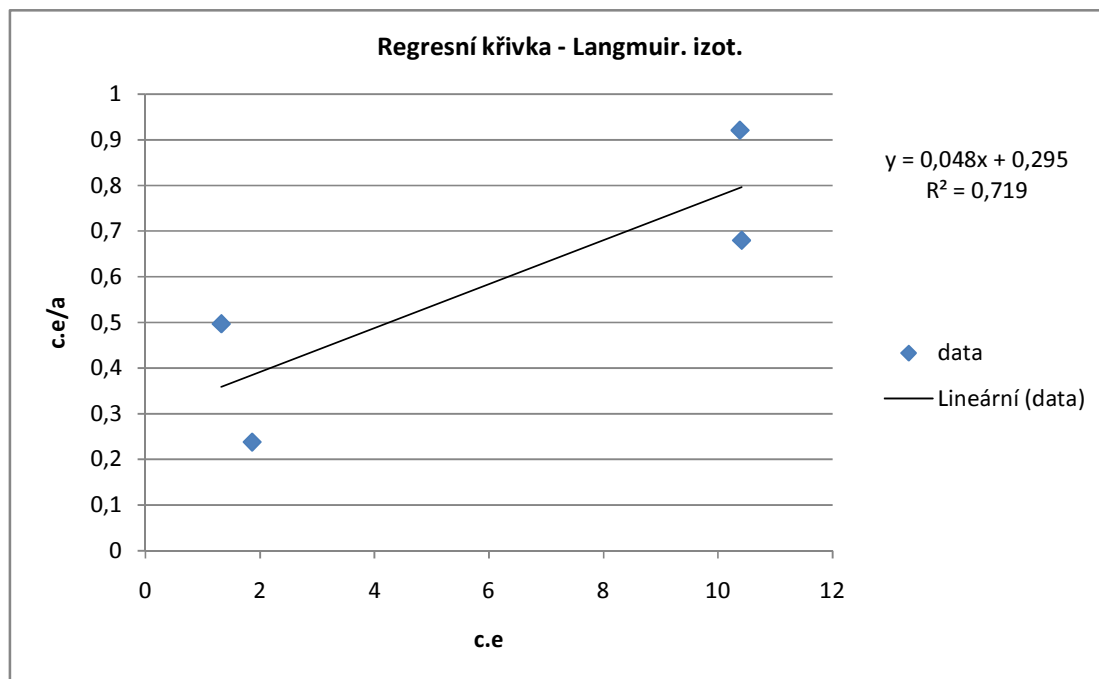
Použita vážená regrese: Ne

Parametry kalibračního modelu				
Parametr	Odhad	Sm. odchylka	Spodní mez	Horní mez
Abs.	0,2951	0,1582	-0,3854	0,9757
X	0,0482	0,0213	-0,0433	0,1397

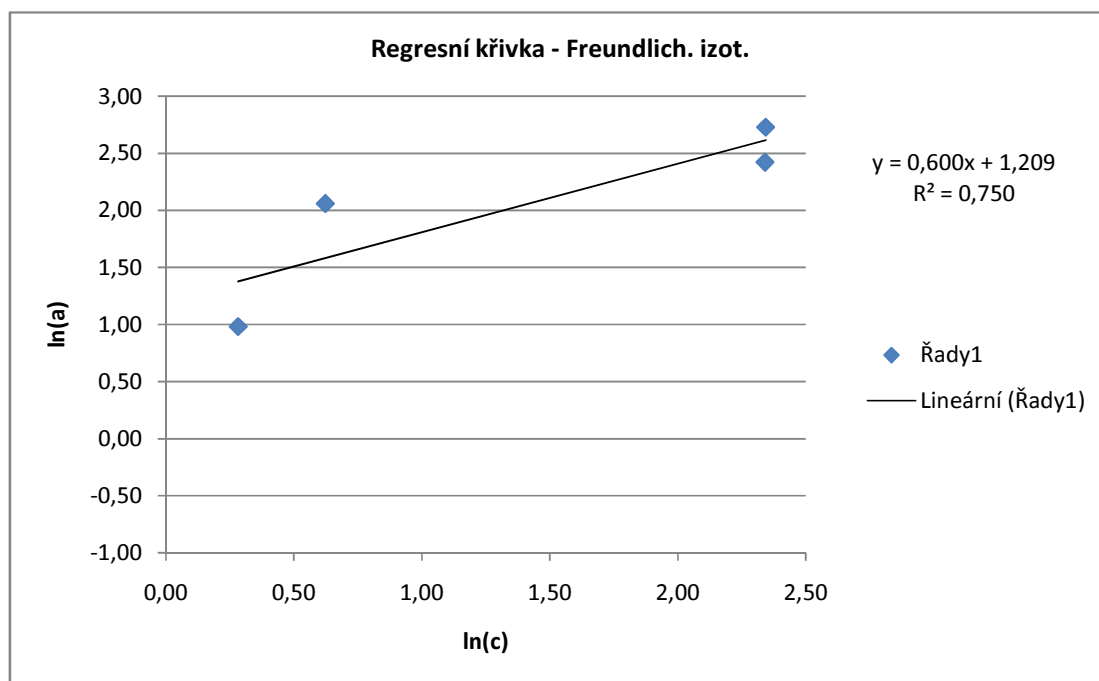
Kalibrační meze: c..kritická, d..detekce, q..kvantifikace						
Metoda	Yc	Yd	Yq	Xc	Xd	Xq
Metoda podle ISO 11843-2	1,4406	1,8620	2,5860	23,7641	32,5078	47,528
Přímá metoda analytu	1,0809	60,347	6615,8	16,3031	1245,87	137250
Metoda K*Sigma z regrese	1,0809	1,8668	2,6526	16,3031	32,6062	48,909



Regrese Lanmuierovy izotermy



Regrese Freundlichovy izotermy



Příloha č. 15: Základní analýza dat pro experiment Cu + Krnov – směsný vzorek

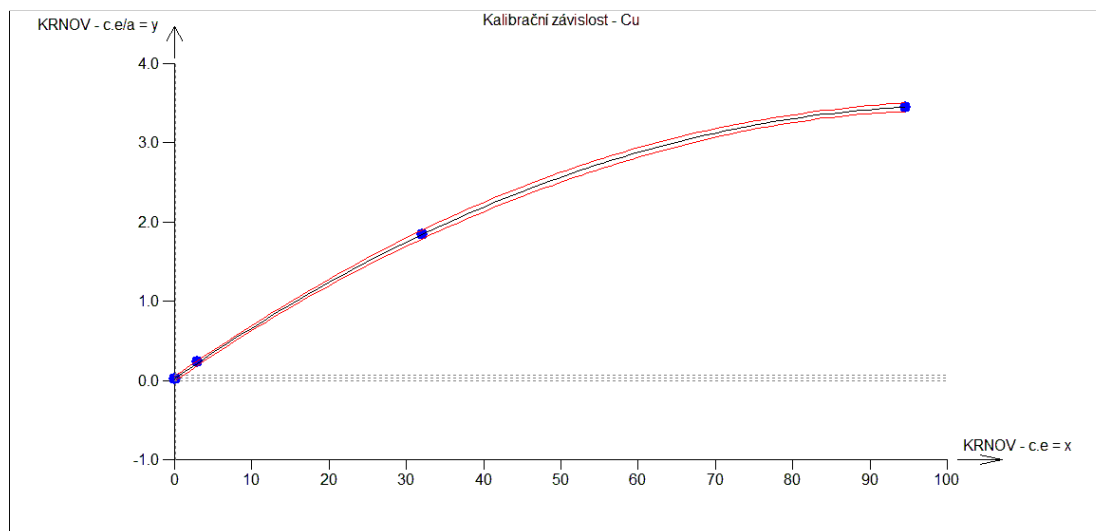
Použitý kalibrační model: Kvadratický

Vhodnost použitého modelu: Vyhovuje

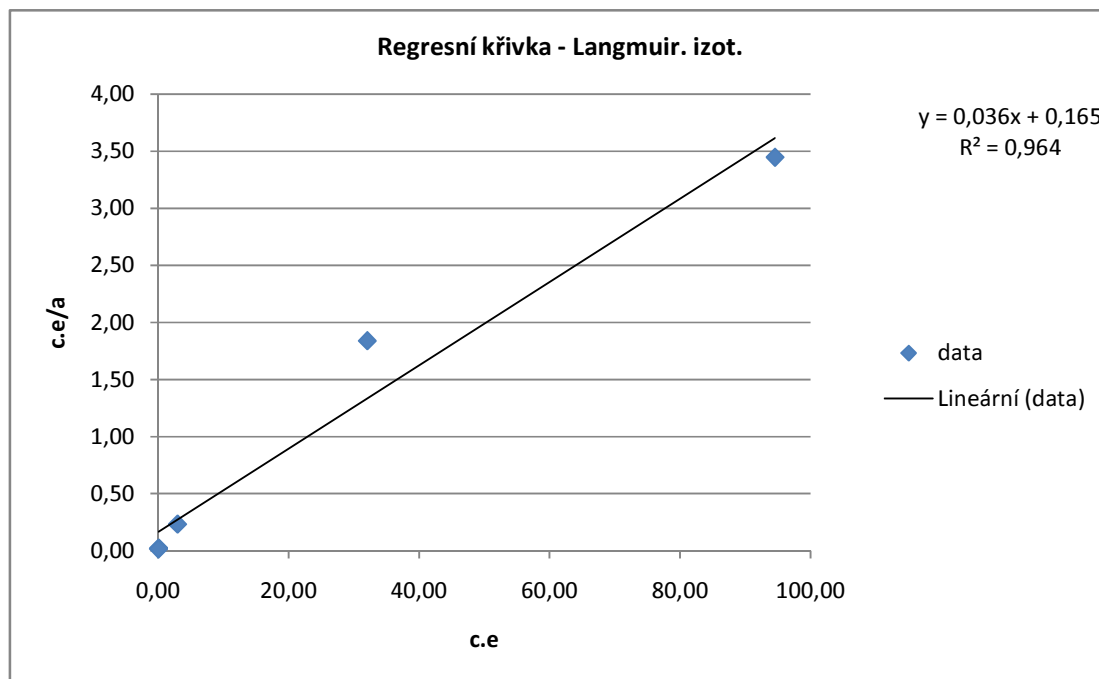
Použita vážená regrese: Ne

Parametry kalibračního modelu				
Parametr	Odhad	Sm. odchylka	Spodní mez	Horní mez
Abs.	0,0221	0,0063	-0,0049	0,0490
X	0,0673	0,0006	0,0648	0,0698
X^2	-0,0003	0,0000	-0,0004	-0,0003

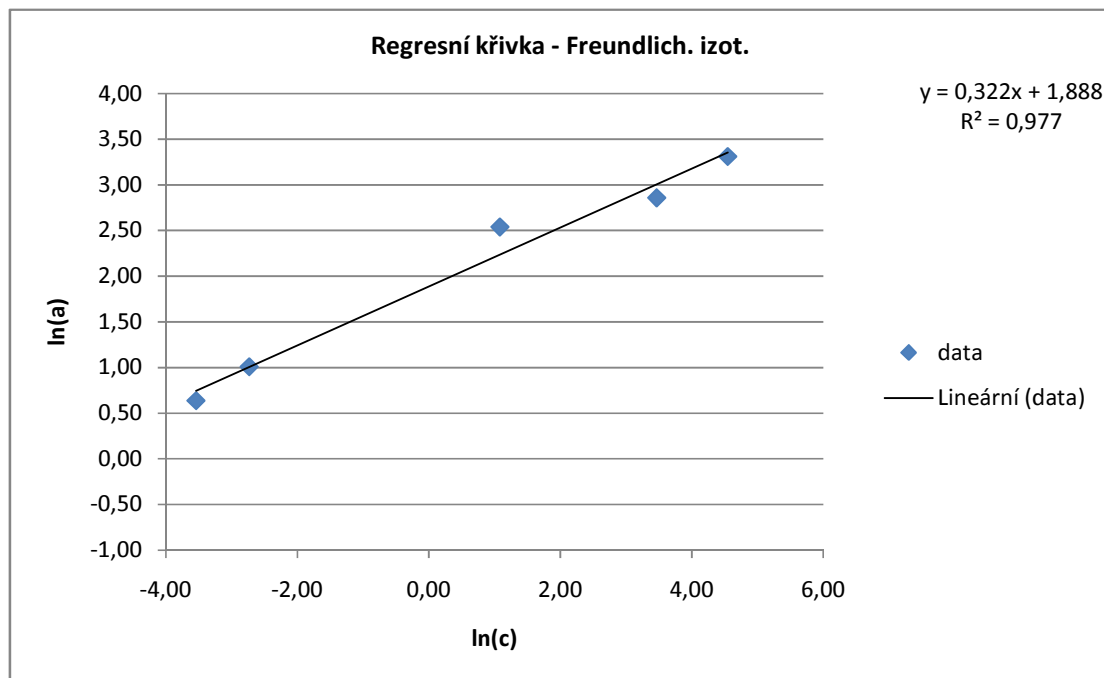
Kalibrační meze: c..kritická, d..detekce, q..kvantifikace						
Metoda	Yc	Yd	Yq	Xc	Xd	Xq
Metoda podle ISO 11843-2	0,2815	0,3947	0,5410	3,8939	5,6956	7,7878
Přímá metoda analytu	0,0555	0,0875	0,1189	0,4982	0,9771	1,4491
Metoda K*Sigma z regrese	0,0555	0,0889	0,1224	0,4982	0,9988	1,5018



Regrese Lanmuierovy izotermy



Regrese Freundlichovy izotermy



Příloha č. 16: Základní analýza dat pro experiment Pb + Roštín – směsný vzorek

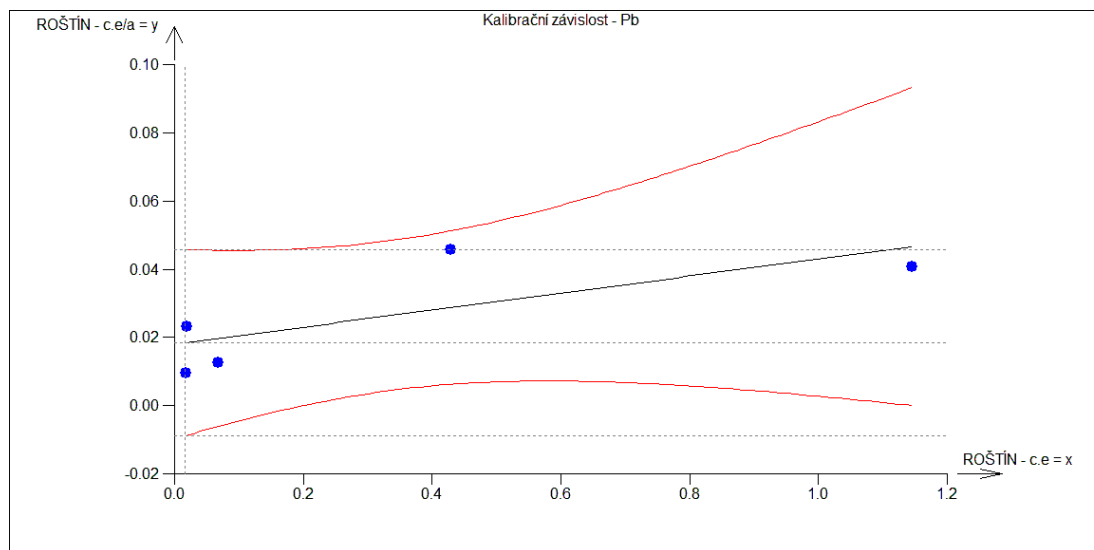
Použitý kalibrační model: Lineární

Vhodnost použitého modelu: Vyhovuje

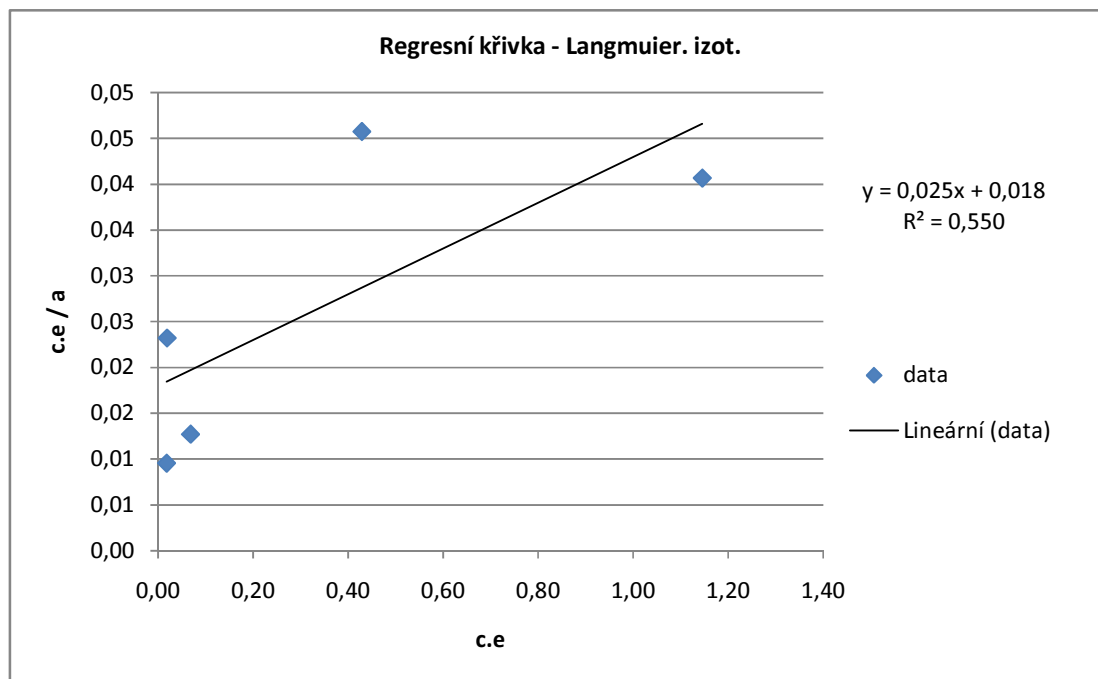
Použita vážená regrese: Ne

Parametry kalibračního modelu				
Parametr	Odhad	Sm. odchylka	Spodní mez	Horní mez
Abs.	0,0180	0,0071	-0,0047	0,0407
X	0,0250	0,0130	-0,0165	0,0664

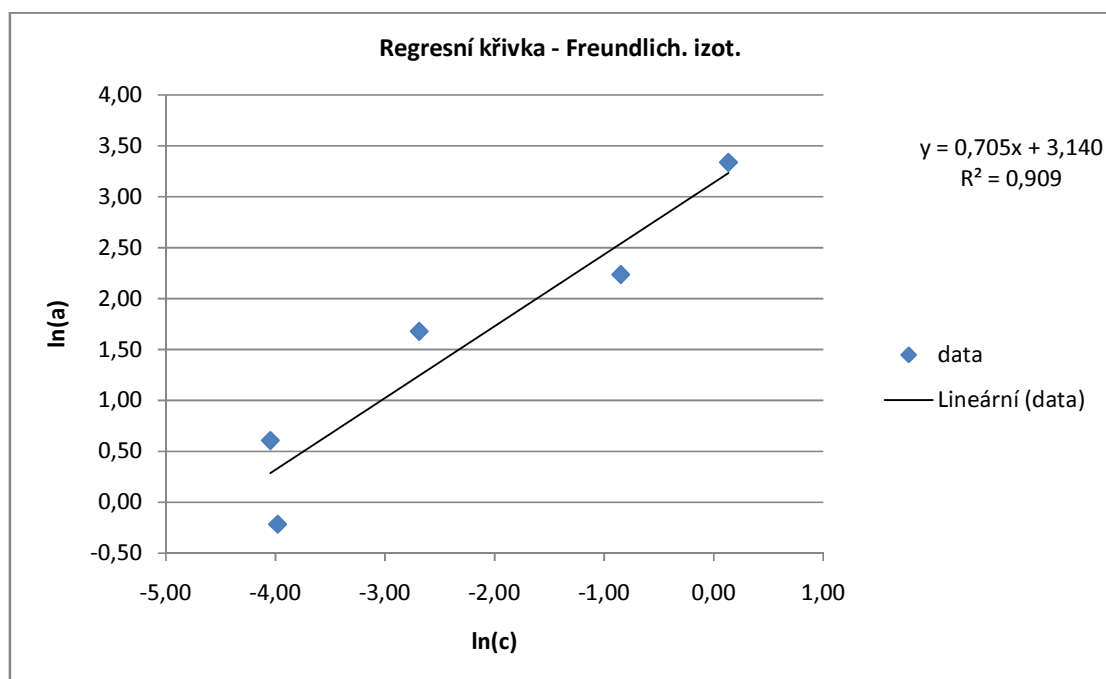
Kalibrační meze: c..kritická, d..detekce, q..kvantifikace						
Metoda	Yc	Yd	Yq	Xc	Xd	Xq
Metoda podle ISO 11843-2	0,2385	0,2646	0,4590	8,8364	9,8814	17,672
Přímá metoda analytu	0,0458	2,3088	234,62	1,1144	91,800	9401,5
Metoda K*Sigma z regrese	0,0458	0,0736	0,1014	1,1144	2,2287	3,3431



Regrese Lanmuierovy izoterm



Regrese Freundlichovy izoterm



Příloha č. 17: Základní analýza dat pro experiment Pb + Krnov – směsný vzorek

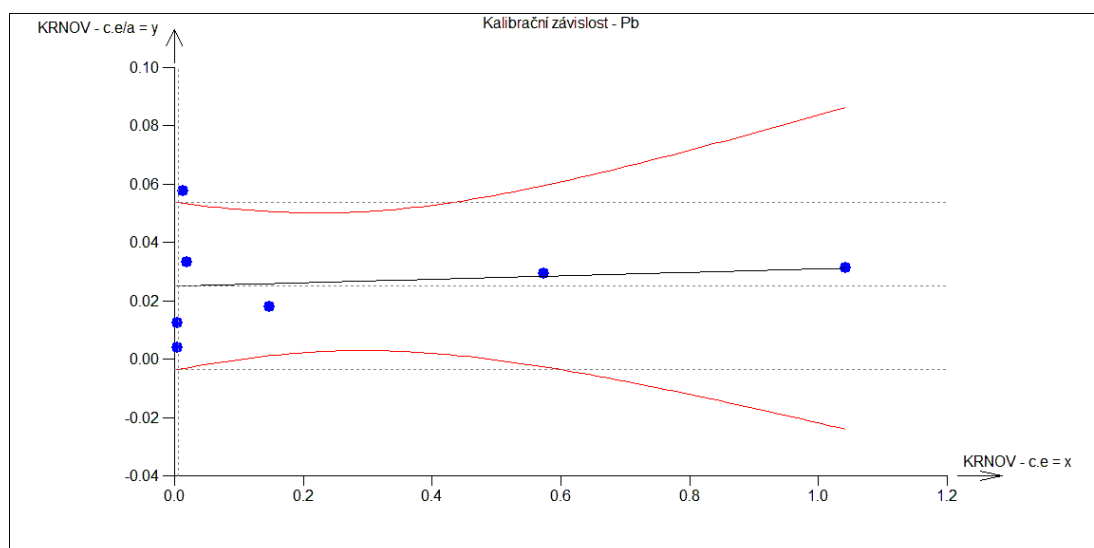
Použitý kalibrační model: Lineární

Vhodnost použitého modelu: Vyhovuje

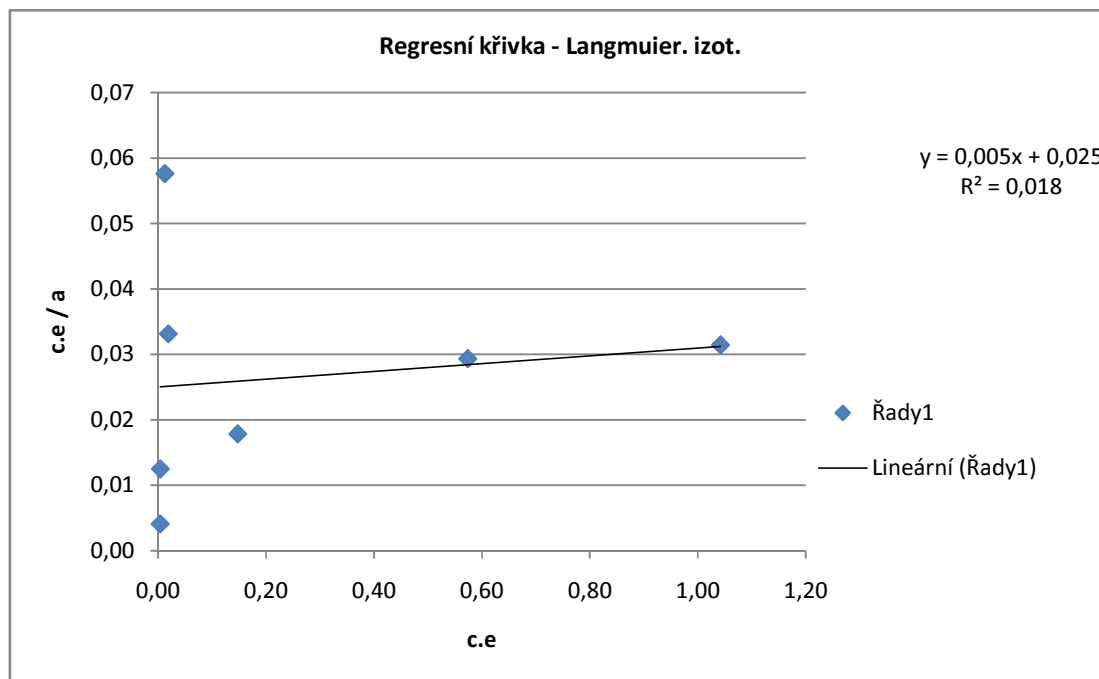
Použita vážená regrese: Ne

Parametry kalibračního modelu				
Parametr	Odhad	Sm. odchylka	Spodní mez	Horní mez
Abs.	0,0250	0,0087	0,0027	0,0473
X	0,0059	0,0192	-0,0434	0,0552

Kalibrační meze: c..kritická, d..detekce, q..kvantifikace						
Metoda	Yc	Yd	Yq	Xc	Xd	Xq
Metoda podle ISO 11843-2	0,3045	0,0753	0,5840	47,223	8,4887	94,447
Přímá metoda signálu, IUPAC	0,0538	0,3481	3,8047	4,8688	54,595	638,66
Metoda K*Sigma z regrese	0,0538	0,0827	0,1115	4,8688	9,7376	14,606



Regrese Lanmuierovy izotermy



Regrese Freundlichovy izotermy

